



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104893626 B

(45)授权公告日 2017.08.08

(21)申请号 201510292120.8

(22)申请日 2011.03.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104893626 A

(43)申请公布日 2015.09.09

(30)优先权数据

61/311,970 2010.03.09 US

(62)分案原申请数据

201180012600.4 2011.03.09

(73)专利权人 汉高知识产权控股有限责任公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72)发明人 刘予峡 P·帕拉斯 C·W·保罗

P·福尔曼

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 过晓东 谭邦会

(51)Int.Cl.

G09J 133/08(2006.01)

G09J 11/06(2006.01)

G09J 7/02(2006.01)

G09J 123/08(2006.01)

(56)对比文件

US 2009/0258963 A,2009.10.15,

US 5521227 A,1996.05.28,

CN 1160417 A,1997.09.24,

US 5985952 A,1999.11.16,

CN 101069754 A,2007.11.14,

审查员 刘枫

权利要求书3页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

用于压敏粘合剂的阳离子的可UV交联的丙烯酸聚合物

(57)摘要

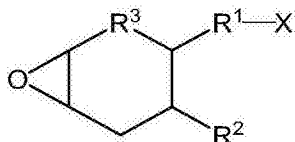
本发明涉及一种可紫外(UV)交联的丙烯酸压敏粘合剂,其包含丙烯酸共聚物和阳离子光引发剂。所述丙烯酸共聚物包含侧挂的反应性官能团。从具有所述侧挂反应性官能团的丙烯酸共聚物形成的所述压敏粘合剂可导致该粘合剂的高初始强度和/或高温保持强度。

1. 一种可紫外固化的压敏粘合剂,其包含丙烯酸聚合物和阳离子光引发剂,其中所述丙烯酸聚合物包含:

(i) 丙烯酸类单体,其由式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ 的丙烯酸或甲基丙烯酸的衍生物构成,其中 R_1 是H或 CH_3 , R_2 是 C_{1-20} 烷基链;

(ii) 单体,其中所述单体(a)包含侧挂的反应性官能团,且所述单体选自二苯甲酮类单体或二苯甲酮类单体与脂环族环氧化物的混合物;

所述脂环族环氧化物具有下式:



其中,

R^1 是O、S、C=O,或是直链、支链或环状的亚烷基、或氧亚烷基、亚芳基,

R^2 是直链、支链或环状的烷基或烷氧基、芳基、H、卤素、或者通过共价键连接作为稠合的脂环族环的 R^1 的一部分,

R^3 是 $(\text{CH}_2)_n$, $n=0-3$,

X是丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基,或包含-W-Y基团,其中

W是O、S、酰胺基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、脲基、硅氧烷基或它们的组合,并且

Y是 $-\text{R}^4-\text{C}(\text{R}^5)=\text{CH}_2$,其中 R^4 是直链或支链的 C_{2-10} 亚烷基、 C_{2-10} 氧亚烷基、C=O、或亚芳基或它们的衍生物,并且 R^5 是H或 CH_3 ,

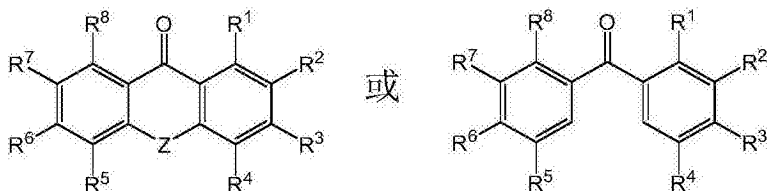
(b) 其中所述单体的含量为每100g所述丙烯酸聚合物0.001-0.015当量;并且

其中所述丙烯酸聚合物(a)基本上不含多-(甲基)丙烯酸酯,(b) Tg值低于 0°C ,并且(c)重均分子量为50,000-1,000,000g/mol,

其中所述可紫外固化的压敏粘合剂在 $80-180^\circ\text{C}$ 下的熔体粘度范围是1000-500,000mPa.s。

2. 权利要求1的可紫外固化的压敏粘合剂,其中所述(ii)单体的含量为每100g丙烯酸聚合物0.002-0.010当量。

3. 权利要求2的可紫外固化的压敏粘合剂,其中所述单体(ii)是具有下式的二苯甲酮类单体:



其中,

Z是S、O、 CH_2 或NH,

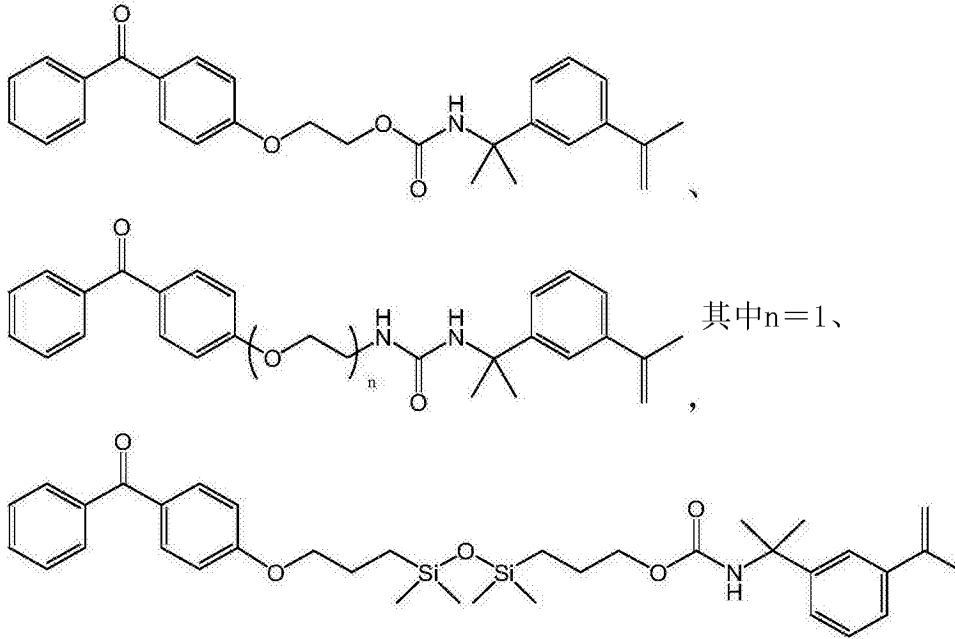
R^{1-8} 独立地是H、Cl、Br、I、F、 C_{1-24} 烷氧基、 C_{1-24} 烷基或芳基,并且其中至少一个 R^{1-8} 必须包含-W-X-Y基团,其中

W是 C_{1-12} 亚烷基或 C_{1-12} 氧亚烷基,

X是碳酸酯基、氨基甲酸酯基、脲基、四甲基二硅氧烷基或它们的组合,并且

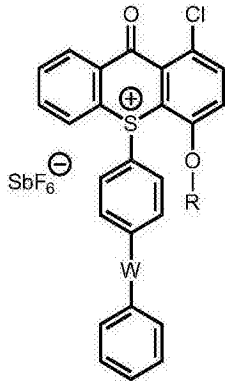
Y是 $-R^9-C(R^{10})=CH_2$ ，其中 R^9 是直链或支链的 C_{2-10} 亚烷基或 C_{2-10} 氧亚烷基、亚芳基或它们的衍生物，并且 R^{10} 是H或 CH_3 。

4. 权利要求3的可紫外固化的压敏粘合剂，其中所述二苯甲酮类单体具有下式：



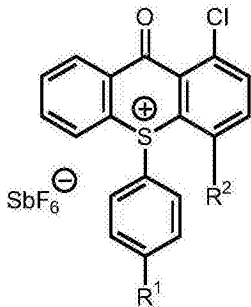
或它们的混合物。

5. 权利要求1的可紫外固化的压敏粘合剂，其中所述阳离子光引发剂具有以下结构：



其中R是 C_3H_7 、 $C_{12}H_{25}$ ，W是S、SO、 SO_2 或CO。

6. 权利要求1的粘合剂，其中所述阳离子光引发剂是：



其中 R^1 和 R^2 独立地是H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 $C_{12}H_{25}$ 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 或 $OC_{12}H_{25}$ 。

7. 权利要求1的可紫外固化的压敏粘合剂，其还包含聚乙烯共聚物添加剂。

8. 权利要求1的可紫外固化的压敏粘合剂，其中所述粘合剂的溶剂含量低于总粘合剂

的2重量%。

9. 一种制品,其包括权利要求8的粘合剂。

用于压敏粘合剂的阳离子的可UV交联的丙烯酸聚合物

[0001] 本申请是2011年03月09日提交的名称为“用于压敏粘合剂的阳离子的可UV交联的丙烯酸聚合物”的201180012600.4号申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求享有2010年3月9日提交的美国临时专利申请61/311,970的权益,其内容通过援引并入本文。

技术领域

[0004] 本发明涉及一种可紫外固化的压敏粘合剂,其包含具有侧挂的反应性官能团的丙烯酸聚合物。

背景技术

[0005] 压敏粘合剂(PSA)是在室温下活跃且持久粘性的,并可通过施加较轻的手指压力即与表面粘着。PSA组合物通常应用于各种基材,例如纸张、织物、金属和塑料膜,它们随后转化成大量不同的产品,特别是压敏粘合胶带和标签。这些压敏粘合产品有着宽泛的应用领域,在汽车工业中例如可用于紧固或密封,在药学工业中例如可用于绑带或透皮药物输送系统,或在包装工业中例如可用于密封、粘结或贴标签。

[0006] PSA可根据应用配制成溶剂型或熔融粘合剂。热熔压敏粘合剂(HMPA)是组合热熔粘合剂的性质与压敏粘合剂的性质的组合物。热熔粘合剂在室温下是固体,在升温下熔融以涂布在基材上,并在冷却时恢复它们的固体形式。这些性质的组合提供了在升温下熔化,并冷却以形成在接触时粘着的持久粘性的固体涂层的组合物。可良好工作的HMPA必须在室温下显示出高内聚(cohesive)强度、在基材上的低收缩性、在储存和使用过程中压敏性质的保留和在常规涂布温度下(即在80°C-180°C之间)相对流体的粘度。尽管非常低分子量的聚合物会得到具有充足流动性的热熔粘合剂,但是所得粘合剂缺乏内聚强度。非常高分子量的聚合物提供较好的内聚强度,但在常规涂敷温度下过于粘稠而在基材上不易于涂布。它们必须与高比例的低分子量油或树脂共混以降低粘度。但是低分子量油或树脂的添加进而会降低内聚强度和耐热性。为了避免这些问题,已制得具有各种官能团的中等分子量的聚合物,该聚合物可通过加热或光化照射进行交联。在该方式下,丙烯酸PSA的内聚性可通过充分交联而提高。

[0007] 具有环氧官能团的丙烯酸聚合物是现有技术中已知的。在JP1186876中描述了该类聚合物的实例,但是,这些聚合物不能在UV照射和/或施热下交联。

[0008] JP2008-208149涉及丙烯酸共聚物,其具有不可自由基聚合的氧杂环丁烷化合物作为聚合介质和反应性稀释剂。聚合反应在加热和/或x-射线照射下完成,以形成用于平板显示器的粘合剂。

[0009] JP19940816和1996060127描述了可UV固化的丙烯酸聚合物,但需要添加多官能的多元醇和其它羟基官能团,以用于交联该聚合物。

[0010] JP2003147311涉及可光聚合的二丙烯酸酯的应用。由于在自由基聚合时交联的二

官能丙烯酸酯,它对于在粘合剂中的用途是较不理想的,并且特别不适于溶剂型或热熔粘合剂。这是因为在最终的涂布基材上涂敷之后,必须聚合该丙烯酸酯单体。

[0011] 对于可配制成溶剂型粘合剂和/或可热熔加工的可UV交联的丙烯酸聚合物,在本领域中存在不断的要求和持续的需求。本发明通过以下步骤致力于解决该需求:提供由侧挂反应性官能团官能化的丙烯酸聚合物和阳离子光引发剂,在涂布操作后,所述丙烯酸聚合物和阳离子光引发剂在UV照射下在基材上交联。本发明为本领域提供溶剂型丙烯酸PSA和热熔型丙烯酸PSA。

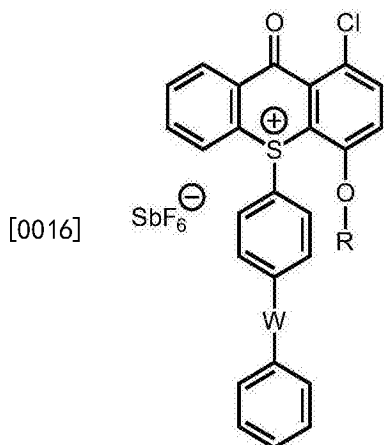
发明内容

[0012] 本发明提供阳离子的可紫外固化的压敏粘合剂,其包含 (a) 可交联的丙烯酸聚合物,其包含侧挂的反应性官能团;和 (b) 阳离子光引发剂。

[0013] 在一个实施方案中,所述粘合剂的可交联丙烯酸聚合物 (a) 包含 (i): 下式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ 的丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物的丙烯酸单体,其中 R_1 是H或 CH_3 , R_2 是 C_{1-20} 烷基链;和 (ii): 具有侧挂的反应性官能团的单体,所述单体选自脂环族环氧化物、氧杂环丁烷或它们的混合物,并且单体 (ii) 的量为每100g约0.001-约0.015当量的该丙烯酸聚合物。所述丙烯酸聚合物基本上不含多(甲基)丙烯酸酯、多元醇或OH官能团,并且所述聚合物在聚合后基本保持为线性。

[0014] 在另一个实施方案中,所述粘合剂的可交联丙烯酸聚合物 (a) 包含 (i): 下式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ 的丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物的丙烯酸单体,其中 R_1 是H或 CH_3 , R_2 是 C_{1-20} 烷基链;和 (ii): 具有侧挂的反应性官能团的组合的单体,所述侧挂的反应性官能团选自 (1) 脂环族环氧化物、氧杂环丁烷、二苯甲酮或它们的混合物,和 (2) 单取代的环氧乙烷;并且单体 (ii) 的含量为每100g所述丙烯酸包含约0.001-约0.015当量的量的所述丙烯酸聚合物。丙烯酸聚合物基本上不含多(甲基)丙烯酸酯、多元醇或OH-官能团,并且所述丙烯酸酯聚合物在聚合后基本保持为线性。

[0015] 在另一个实施方案中,所述粘合剂的阳离子光引发剂 (b) 具有以下结构:



[0017] 其中, R 是 C_3H_7 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, W 是S、 SO 、 SO_2 或CO。

[0018] 在另一个实施方案中,所述阳离子的可紫外固化的压敏粘合剂还包含聚乙烯共聚物添加剂、增塑剂、填料、抑制剂、抗氧化剂、促进剂、增粘剂和/或溶剂。

[0019] 又一个实施方案涉及制备可交联的丙烯酸聚合物的方法,所述丙烯酸聚合物包含

侧挂的反应性官能团。

[0020] 又一个实施方案涉及使用本发明的粘合剂制备的制品。所述粘合剂是溶剂型丙烯酸压敏粘合剂或丙烯酸热熔压敏粘合剂的形式。所述粘合制品还包括聚酯、聚丙烯、金属或玻璃的背衬。所述粘合剂特别有利地作为胶带、粘合剂转移膜、装饰性或保护性膜、贴花或标签。

附图说明

[0021] 图1是在130°C下经过一段时间的粘度的图,所述粘度通过布氏粘度计测试。

具体实施方式

[0022] 本发明为本领域提供了丙烯酸聚合物,其包含连接在聚合物链上的UV-反应性的侧挂官能团。取决于连接的官能团,所述丙烯酸聚合物进行快速的UV交联反应,并在阳离子光引发剂的存在下提供初始(green)强度和/或进行后-UV交联,以产生具有高内聚强度和高温保持强度的粘合剂。

[0023] 用于构成制备本发明粘合剂中所用的丙烯酸聚合物的具体丙烯酸和乙烯基单体的选择和相对量取决于希望的最终性质,和所考虑的粘合剂的最终用途。为了达到希望的性质,对丙烯酸和乙烯基单体的选择和对它们在最终组合物中的相对量的选择处于本领域技术人员的专业知识中。

[0024] 在本发明的一个实施方案中,所述丙烯酸聚合物是具有以下组成的那些丙烯酸聚合物或可通过聚合以下所述而制备的那些丙烯酸聚合物:(i) 丙烯酸单体,其是式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$ 的丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物(例如甲基丙烯酸酯),其中 R^1 是H或 CH_3 ,并且 R^2 是 C_{1-20} 、优选 C_{1-8} 的烷基链,和(ii)具有侧挂反应性官能团的单体,以下将更详细地对其描述,并且,所述单体(ii)的量为每100g丙烯酸聚合物约0.001-约0.015当量。在一个更优选的实施方案中,所述单体的量为每100g丙烯酸聚合物约0.002-约0.01当量。

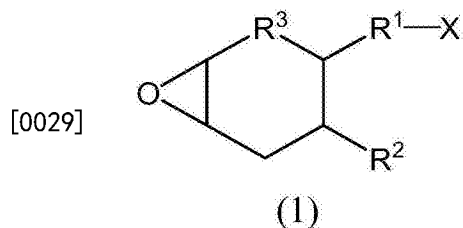
[0025] 对于本发明的聚合方法,如果合适,组分(i)和(ii)的单体通过自由基聚合转化为丙烯酸聚合物。在聚合中,按照Donatas Satas的“Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology”(van Nostrand,N.Y.1989)选择所述单体,使得所得聚合物具有的压敏粘合剂的性质。

[0026] 可用作单体混合物(i)的组分的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的实例包括:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正庚酯和丙烯酸正辛酯、丙烯酸正壬酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸环己酯和支链的(甲基)丙烯酸异构体,例如丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸硬脂酯和丙烯酸异辛酯。示例性的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯是单丙烯酸单体,并且不包括任何的二丙烯酸酯和多丙烯酸酯单体。

[0027] 示例性的丙烯酸单体混合物(i)的 T_g 值低于 0°C ,并且重均分子量为约10000-约2000000g/mol,更优选在50000-1000000g/mol之间,并且最优选在100000-700000g/mol之间。混合物(i)可以是单一的单体,只要它的均聚物的 T_g 低于 0°C 。

[0028] 合适的所述聚合物的单体(ii)能够进行阳离子性UV活化的交联反应,并向粘合剂

膜 (adhesive film) 提供初始强度, 所述单体 (ii) 包括脂环族环氧化物单体 M100 和 A400 (Daicel)、氧杂环丁烷单体 OXE-10 (Kowa Company)、甲基丙烯酸二环戊二烯酯 (CD535, Sartomer Co., PA) 的环氧化物、4-乙基-1-环己烯-1,2-环氧化物 (Dow)。其它示例性的单体 (ii) 包括乙烯基或丙烯酸化合物, 其包含式 (1) 的阳离子性 UV 反应性官能团:



[0030] 其中

[0031] R^1 是 O、S、C=O, 或是直链、支链或环状的亚烷基、氧亚烷基或亚芳基,

[0032] R^2 是直链、支链或环状的烷基或烷氧基、芳基、H、卤素、C=O, 或者部分的 R^1 通过共价键连接作为稠合的脂环族环,

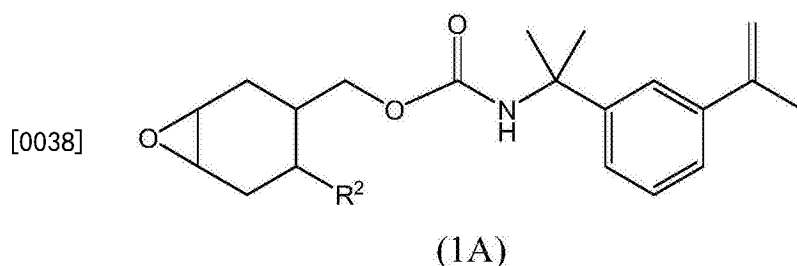
[0033] R^3 是 $(CH_2)_n$, $n=0-3$,

[0034] X 是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯, 或包含 -W-Y 基团, 其中

[0035] W 是 O、S、酰胺、碳酸酯、氨基甲酸酯、脲、硅氧烷或它们的组合, 并且

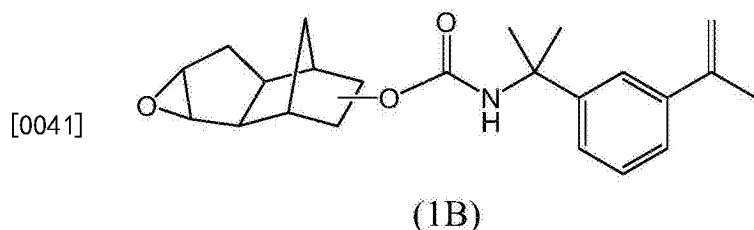
[0036] Y 是 $-R^4-C(R^5)=CH_2$, 其中 R^4 是直链或支链的 C_{2-10} 亚烷基或 C_{2-10} 氧亚烷基、亚芳基或它们的衍生物, 并且 R^5 是 H 或 CH_3 。

[0037] 一种优选的用作单体 (ii) 的乙烯基或丙烯酸化合物由以下结构式 (1A) 表示:

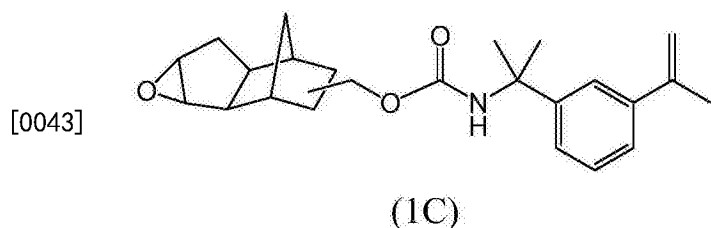


[0039] 其中 $R^2 = H$ 或 CH_3 ,

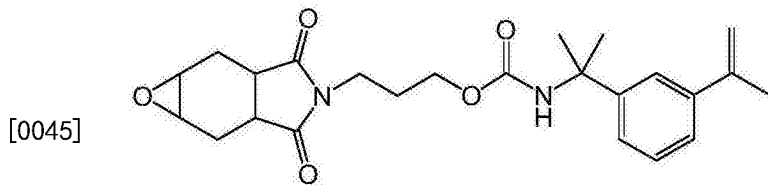
[0040] 另一种优选的用作单体 (ii) 的乙烯基或丙烯酸化合物由以下结构式 (1B) 表示:



[0042] 又一种优选的用作单体 (ii) 的乙烯基或丙烯酸化合物由以下结构式 (1C) 表示:

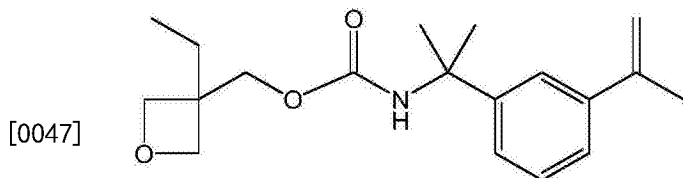


[0044] 又一种优选的用作单体 (ii) 的乙烯基或丙烯酸化合物由以下结构式 (1D) 表示:



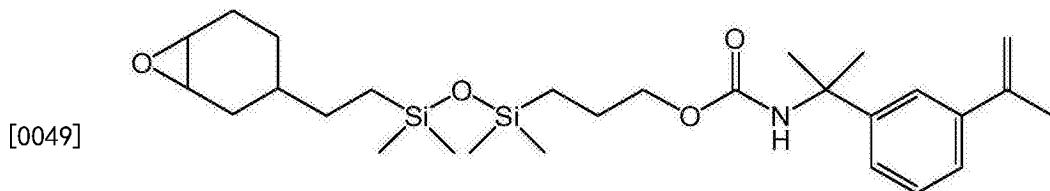
(1D)

[0046] 又一种优选的用作单体 (ii) 的乙烯基或丙烯酸化合物由以下结构式 (1E) 表示:



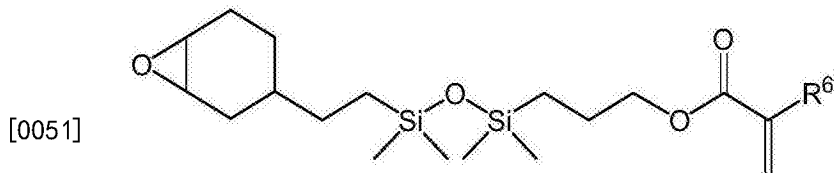
(1E)

[0048] 又一种优选的用作单体 (ii) 的乙烯基或丙烯酸化合物由以下结构式 (1F) 表示:



(1F)

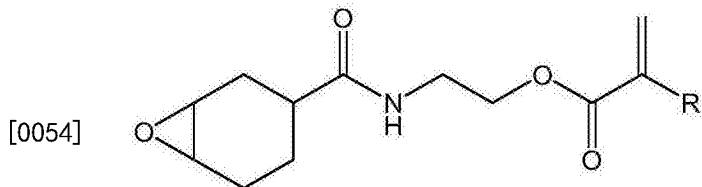
[0050] 又一种优选的用作单体 (ii) 的乙烯基或丙烯酸化合物由以下结构式 (1G) 表示:



(1G)

[0052] 其中 $R^6 = H$ 或 CH_3 。

[0053] 又一种优选的用作单体 (ii) 的乙烯基或丙烯酸化合物由以下结构式 (1H) 表示:



(1H)

[0055] 其中 $R = H$ 或 CH_3 。

[0056] 在本发明的另一个实施方案中,所述丙烯酸聚合物能够进行后紫外UV的阳离子活化的反应,并由此向粘合剂膜提供高温保持强度。所述丙烯酸聚合物是具有以下组成的那些丙烯酸聚合物,或可通过聚合以下所述而制备的那些丙烯酸聚合物:(i) 丙烯酸单体,其

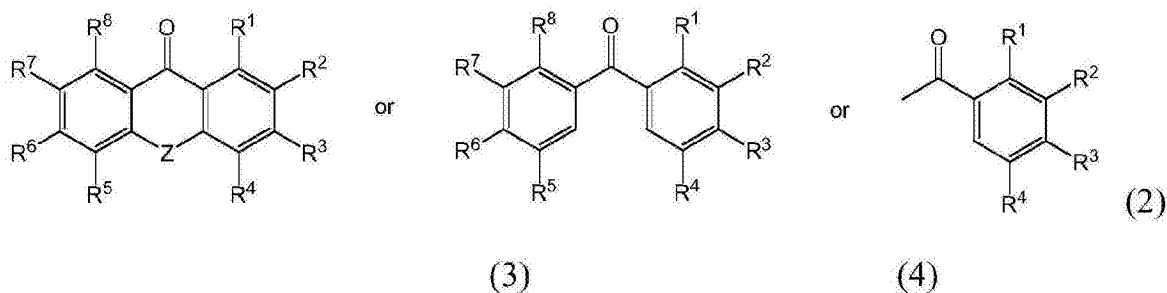
是式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ 的丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物,其中 R^1 是H或 CH_3 ,且 R^2 是 C_{1-20} 烷基链,和(ii)具有选自以下的侧挂的反应性官能团组合的单体:(1)脂环族环氧化物、氧杂环丁烷、二苯甲酮或它们的混合物,和(2)单取代的环氧乙烷。单体(ii)的量为每100g所述丙烯酸聚合物约0.001-约0.015当量。所述丙烯酸聚合物基本上不含多-(甲基)丙烯酸酯、多元醇或OH-官能团,并且所述聚合物在聚合后基本保持为线性。在一个更优选的实施方案中,所述单体(ii)的量为每100g所述丙烯酸聚合物约0.002-约0.01当量。

[0057] 合适的丙烯酸单体混合物(i)的实例已在本文描述。

[0058] 具有脂环族环氧化物和氧杂环丁烷侧挂的反应性官能团(1)的单体(ii)的实例也已在本文描述。

[0059] 合适的具有二苯甲酮侧挂反应性官能团(1)的单体(ii)包括下式(2)、(3)和(4)的化合物:

[0060]



[0061] 其中

[0062] Z是S、O、 CH_2 或NH,

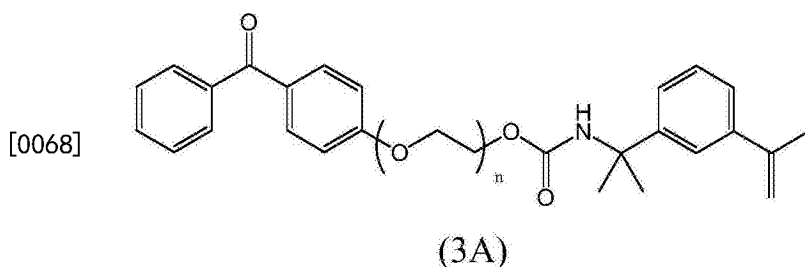
[0063] R^{1-8} 独立地是H、Cl、Br、I、F、 C_{1-24} 烷氧基、 C_{1-24} 烷基或芳基,并且其中至少一个 R^{1-8} 必须包含-W-X-Y基团,其中

[0064] W是 C_{1-12} 亚烷基或 C_{1-12} 氧亚烷基,

[0065] X是碳酸酯、氨基甲酸酯、脲、四甲基二硅氧烷或它们的组合,并且

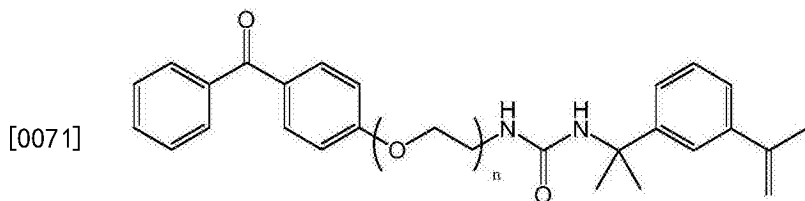
[0066] Y是 $-\text{R}^9-\text{C}(\text{R}^{10})=\text{CH}_2$,其中 R^9 是直链或支链的 C_{2-10} 亚烷基或 C_{2-10} 氧亚烷基、亚芳基或它们的衍生物,并且 R^{10} 是H或 CH_3 。

[0067] 一种优选用作单体(ii)的乙烯基或丙烯酸化合物由以下结构式(3A)表示:



[0069] 其中 $n=1-12$,优选 $n=1$ 。

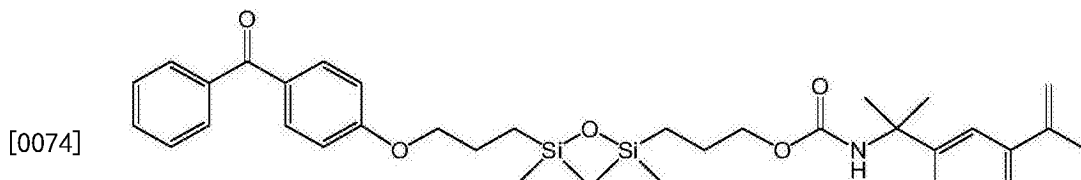
[0070] 另一种优选的用作单体(ii)的乙烯基或丙烯酸化合物由以下结构式(3B)表示:



(3B)

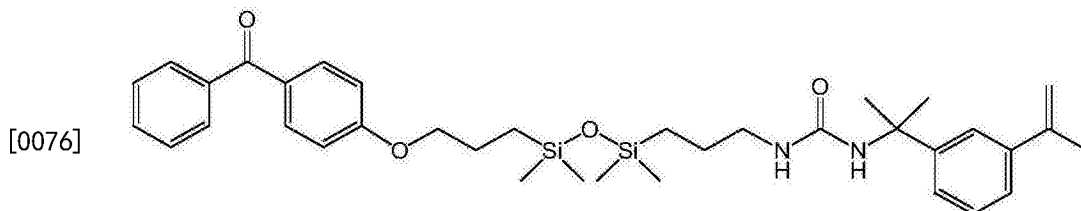
[0072] 其中n=1-12, 优选n=1。

[0073] 又一种优选的用作单体 (ii) 的乙烯基或丙烯酸化合物由以下结构式 (3C) 表示:



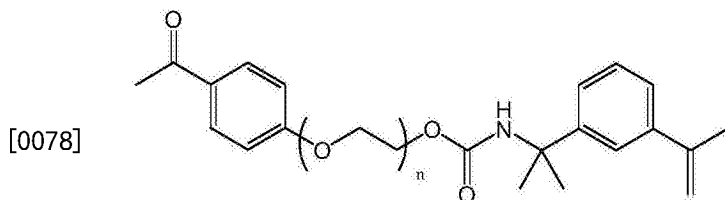
(3C)

[0075] 又一种优选的用作单体 (ii) 的乙烯基或丙烯酸化合物由以下结构式 (3D) 表示:



(3D)

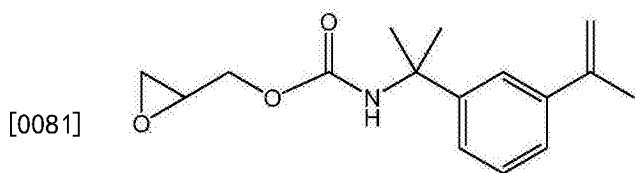
[0077] 又一种优选的用作单体 (ii) 的乙烯基或丙烯酸化合物由以下结构式 (4A) 表示:



(4A)

[0079] 其中n=1-12, 优选n=1。

[0080] 示例性的单体 (ii) 的单取代环氧乙烷 (2) 包括甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA)、1,2-环氧基-5-己烯、丙烯酸4-羟丁酯缩水甘油醚 (4-HBAGE)、脂环族环氧化物单体M100和A400、OXE-10、CD535环氧化物、4-乙烯基-1-环己烯基-1,2-环氧化物。另一种合适的反应性官能团的实例具有下式 (5A) :



(5A)

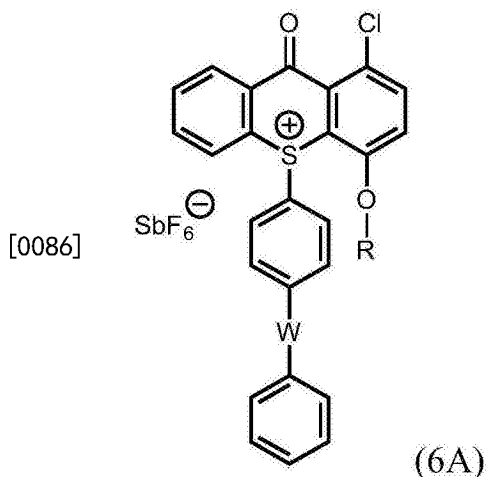
[0082] 本发明还向本领域提供可UV交联的粘合剂, 其包含本发明的丙烯酸聚合物和阳离

子光引发剂。

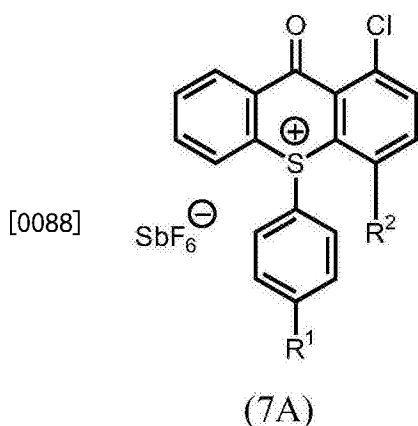
[0083] 光引发剂的主要功能是当用UV辐射照射光引发剂时引发交联反应。存在两种可用于本发明以在照射时引发交联的光引发剂类型：自由基光引发剂和阳离子光引发剂。

[0084] 最常使用的阳离子光引发剂是有机碘鎓盐或铈盐。当照射时，阳离子引发剂的机理是它形成激发态，然后断裂而释放出自由基阳离子。该自由基阳离子与溶剂或其它的氢原子供体反应，并产生质子酸，质子酸是引发交联反应的活性种。

[0085] 已知晓的用于通过阳离子机理引发聚合的许多化合物中的任一种可用于本发明中的交联反应。这些化合物包括例如二芳基碘鎓盐、三芳基铈盐、二烷基苯基铈盐、二烷基(羟基二烷基苯基)铈盐和二茂铁盐。这些盐中的阴离子通常具有低亲核特性，并且包括 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 或 $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 。具体实例包括Cyracure UVI-6976 (Dow Chemical)。特别有利的阳离子引发剂是可溶的且红迁移(red-shifted)的铈盐光引发剂，其在可UV交联的组合物中具有增大的溶解性，可促进厚膜的有效UV固化，并在固化前在可UV交联的组合物中显示出增大的热稳定性，还显示出增大的固化速度，并具有减少的暗固化时间，该阳离子引发剂具有以下结构式(6A)和(7A)：



[0087] 其中R是 C_3H_7 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ，W是S、SO、 SO_2 或CO。



[0089] 其中 R^1 和 R^2 独立地是H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 或 $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ 。

[0090] 所述粘合剂还可包含各种其它添加剂，例如增塑剂、增粘剂和填料，所有添加剂常用于PSA的制备。对于待添加的增粘剂或增粘树脂，可使用文献中所述的任何已知的增粘树脂。其非限制性的实例包括蒎烯树脂、茛树脂及它们的不成比例的(disproportionated)、

氢化的、聚合的和酯化的衍生物及盐；脂族烃树脂和芳族烃树脂、萘烯树脂、萘烯-酚树脂、C₅树脂、C₉树脂及其它的烃树脂。这些树脂或其它树脂的任意希望的组合都可以使用，以根据希望的最终性质调节所得粘合剂的性质。

[0091] 通常，可使用与相应的丙烯酸聚合物相容的任何树脂；特别可参照所有的脂肪族、芳香族、烷基芳香族烃树脂、基于烃树脂的烃树脂、氢化烃树脂、功能性的烃树脂和天然树脂。可具体参照Donatas Satas的“Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology”(van Nostrand,1989)中的现有技术的描述。

[0092] 在另一个有利的实施方案中，可向丙烯酸HMPA中添加一种或多种增塑剂，所述增塑剂例如是低分子量的丙烯酸聚合物、邻苯二甲酸酯、苯甲酸酯、己二酸酯或增塑剂树脂。

[0093] 丙烯酸PSA还可与一种或多种添加剂共混，所述添加剂例如是老化抑制剂、抗氧化剂、光稳定剂、配混剂和/或促进剂。

[0094] 所述粘合剂还可与一种或多种填料混合，所述填料是例如纤维、炭黑、氧化锌、二氧化钛、实心或空心玻璃微球、其它材料的微球、二氧化硅、硅酸盐和白垩。

[0095] 对于本发明的方法，还可有利地向丙烯酸PSA中添加有助于后续交联的化合物。为此，所述共聚物可任选地与交联剂共混。合适的交联剂的实例是官能化的丙烯酸酯。根据在照射下发生交联的本发明方法的优选物质例如是二官能或三官能的丙烯酸酯、二官能或多官能的氨基甲酸酯丙烯酸酯、二官能或三官能或多官能的丙烯酸环氧树脂，例如Lumicryl 1000和1100 (Estron Chemical)。但是，本发明还可使用任何其它的本领域技术人员熟悉的并且能够交联丙烯酸聚合物的二官能或多官能化合物。对于任选的热交联或湿气交联，可使用封端的二官能或多官能异氰酸酯、(甲基)丙烯酸酯或其它的官能团。

[0096] 使本发明方法特别有利于制备热熔PSA的另一个实施方案是将所有添加剂共混于熔融的、无溶剂的丙烯酸聚合物中，或者更有效地在聚合反应结束时添加至共聚物溶液中。在去除溶剂时，浓缩混合物以得到热熔PSA。

[0097] 如本领域技术人员已知的，丙烯酸聚合物的制备可使用熟知的聚合技术如自由基技术，通过溶液、乳液或本体聚合工艺进行。然后可通过溶剂脱除、胶乳凝聚或纯聚合物的熔融加工将所述共聚物制成热熔粘合剂。

[0098] 可在一种或多种有机溶剂的存在下和/或在水的存在下进行聚合。合适的有机溶剂或溶剂混合物是烷烃，例如己烷、庚烷、辛烷、异辛烷和环己烷；芳族烃，例如苯、甲苯和二甲苯；酯，例如乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯和乙酸庚酯；卤代烃，例如氯苯；链烷醇，例如甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇和乙二醇单甲醚；醚，例如二乙醚和二丁醚；或它们的混合物。

[0099] 在所述方法的一个有利的实施方案中，聚合反应通过例如偶氮二异丁腈(AIBN)热引发，并在乙酸乙酯的溶剂中进行。

[0100] 所制备的丙烯酸聚合物通常可具有10,000-2,000,000g/mol，更优选在50,000-1,000,000g/mol，并且最优选在100,000-700,000g/mol的重均分子量(M_w)。可通过凝胶渗透色谱(GPC)或基质辅助激光解吸附/离子化质谱(MALDI-MS)测定M_w。

[0101] 可通过聚合单体混合物(i)和(ii)来制备所述丙烯酸聚合物。可选地，可UV交联的丙烯酸聚合物的制备可包括两步骤反应：(1)通过在聚合反应中使用间-TMI[®](3-异丙烯基- α , α -二甲基苯甲基异氰酸酯,Cytec)或MOI(2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯,Showa Denko)作为共聚单体，制备具有侧挂的异氰酸酯官能团的丙烯酸聚合物；并且然后(2)使所

述侧挂的异氰酸酯基与羟基-官能化的环氧化物、氧杂环丁烷或二苯甲酮反应。

[0102] 所述丙烯酸酯不包含任何的多官能丙烯酸酯,并且在UV交联反应之前在它的结构中基本上为线性的。因此在交联之前,所述丙烯酸聚合物完全可溶于许多有机溶剂中,并还可易于以无溶剂的形式作为热熔粘合剂涂覆在基材上。

[0103] 所述粘合剂可配制为溶剂型粘合剂,并通过使用聚合物溶液或悬浮体涂布膜或纸,随后通过干燥去除溶剂而进行使用。

[0104] 为了用作热熔PSA,所述丙烯酸聚合物必须是不含溶剂的。为此,将如上所述制备的共聚物浓缩至低于2重量%、优选低于0.2重量%的溶剂含量。该过程优选在反应釜或真空混合器、浓缩挤出机,例如排气式挤出机、环式挤出机、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机中进行,这些是本领域技术人员已知的。

[0105] 热熔PSA的涂敷可使用任何常规手段实现,例如是辊涂、狭缝孔口涂布、喷涂或挤出涂布。基材的非限制性实例是膜、带、片、板、泡沫等;并可由材料如纸、织物、塑料(聚酯、PE、PP、BOPP和PVC)、非织造纤维、金属、箔、玻璃、天然橡胶、合成橡胶、木材和胶合板构成。如果经涂布的基材以自卷绕的卷的形式使用,则基材背面通常用防粘涂料涂布,以防止粘合剂粘合至基材反面。如果基材在两面均要用粘合剂涂布并卷起,则可在一侧将可剥离纸或其它保护装置设置在粘合剂上,以防止粘合剂粘着另一侧上的粘合剂。在一些用途中,第二基材可被直接施用于粘合剂上。

[0106] 在大多数压敏粘合剂应用中,在交联之前将热熔粘合剂施用在背衬或基材上。优选配制粘合剂以提供可加热以在基材上产生可涂布流体的组合物。常用的工业涂布温度在80-180°C的范围。通常,本发明的热熔PSA在那些涂敷温度下具有1000-500,000mPa.s、优选5000-100,000mPa.s的熔体粘度。

[0107] 可通过将热熔体涂敷在隔离衬垫,例如硅酮涂布的纸或塑料膜上以形成压敏粘合剂膜,并在照射后可从隔离衬垫上剥离粘合剂,并作为膜使用。可选地,所述粘合剂可涂布在隔离衬垫上,层压并转移至基材上。

[0108] 本发明的热熔PSA可通过使用200-500nm、优选280-400nm的UV光照射,以便在空气中交联。照射可以在所述粘合剂组合物仍处于熔融形式时立即进行,或在它们已冷却至室温之后进行。

[0109] 将粘合剂组合物照射持续一段足够长的时间,以将低内聚性组合物转化为较高模量的粘弹性粘合剂。暴露的精确时间长度取决于照射的性质和强度、阳离子光引发剂的量、聚合物的组成、粘合剂的配方、粘合剂膜的厚度、环境因素和照射源和粘合剂膜之间的距离。暴露的剂量或时间长度可通过带速(belt speed)方便地控制。可以合适地使灯输出适应带速,或部分地遮蔽带,以便降低其热负载。

[0110] 任何来源的光化光可用于所述粘合剂上,只要所述来源可提供有效量的UV照射。合适的照射来源是碳弧、汞蒸气弧、具有特殊的紫外光发射荧光材料的荧光灯、电子闪光灯等、特定波长的激光、UV LED或所述来源的组合。优选的灯是Fusion Systems的无电极微波动力灯,或商业上常规的高压汞灯或中压汞灯,其具有例如80-240W/cm的输出。本发明的粘合剂组合物一般会表现出它们对紫外范围中的波长的最大敏感度。

[0111] 此外,根据本发明描述的丙烯酸热熔PSA可使用电子束交联。除了UV交联之外,还可进行这种类型的交联。

[0112] 本发明的粘合剂可用以将一种基材粘结至第二种基材。基材包括但不限于塑料、玻璃或塑料涂布的玻璃、木材、金属等。所述粘合剂可通过各种方法涂敷，所述方法包括涂布或喷涂，其量足以使得待粘结的基材粘接在一起。可在粘结之前或之后照射粘合剂涂布的基材。由于固化在照射时立即开始，但可能经过数天未完成固化，所以存在有在照射后立即、但在用于粘接的胶凝化之前的时间。

[0113] 本发明的压敏粘合剂可有利地用于粘合制品的制备，所述制品包括但不限于工业胶带和转移膜。本发明涵括单面或双面胶带、以及支撑或非支撑的独立 (free) 膜。在一个实施方案中，所述粘合制品包括涂布在背衬上的至少一个主表面上的粘合剂，所述背衬具有第一主表面和第二主表面。可使用的背衬基材包括但不限于泡沫、金属、纸张、织物和各种聚合物，例如聚丙烯、聚酰胺、聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯及它们的混合物。所述粘合剂可存在于所述背衬的一个或两个表面上。当将粘合剂涂布在背衬的两个表面上时，粘合剂涂布物可以是相同或不同的。

[0114] 以下提供的实施例仅用于举例说明的目的。

[0115] 实施例

[0116] 对压敏性胶带，根据以下的测试方法测试粘合剂样品，所述测试方法中的一些由 Pressure Sensitive Tape Council (PSTC) 或由 FINAT (Fédération Internationale des fabricants et transformateurs d'Adhésifs et Thermocollants sur papier et autres supports) 开发。

[0117] 凝胶率 (gel fraction)

[0118] 将百分凝胶率用作交联程度和光引发剂效率的指示。

[0119] 从硅酮隔离衬垫分离经UV照射的丙烯酸聚合物 (或经配制的粘合剂) 样品，并称重至接近0.1mg。然后将样品放置在玻璃瓶中，并浸没在甲苯中24-48小时。甲苯提取之后的样品质量对初始质量之比给出以百分数表示的凝胶率。如果样品是经配制的粘合剂，从初始重量减去任何可溶于甲苯的组分如增粘性树脂的质量。

[0120] 粘合剂涂层的制备

[0121] 将具有两个可加热辊的实验室涂布机用以涂敷粘合剂。将粘合剂加热至150°C，并涂布在2密耳 (51μm) 厚的经硅酮涂布的PET隔离衬垫上。在使用UV C 257mJ/cm²剂量的H-bulb (Fusion Systems) 下，在15米/分钟的线速度下照射衬垫上的粘合剂。然后层压膜，再将其转移至聚对苯二甲酸乙二醇酯基材 (Mylar[®], DuPont) 上，并在23°C和50%的相对湿度下调理。除非另有说明，粘合剂膜的厚度为3.5密耳 (89μm)。

[0122] UV固化

[0123] 使用中等压力的汞弧灯 (使用IST UV固化实验室单元) 固化粘合剂膜。使用EIT Power Puck测定并记录UV C的剂量。UV C是在200-280nm之间的区域。

[0124] 环形粘性 (Loop Tack)

[0125] 按照如下经改动的测试方法B, PSTC-16测试环形粘性。将环形粘性测试器用于测试。所有丙烯酸聚合物测试样品按照上述步骤进行UV照射。将粘合剂涂布在50μm的PET膜背衬上，试样带的尺寸为125mmx24mm。

[0126] 剥离粘合性

[0127] 使用Chemsultants[®]热熔层压涂布机,将粘合剂以涂布重量的范围(20-100g/m²)流延在硅酮衬垫上,然后固化(如上所述)。将固化后的独立膜转移至50μm的PET背衬膜。

[0128] 剥离粘合性测量为按照经如下改动的FINAT测试方法1号,以特定的角度和速度从标准不锈钢板上移除压敏胶带所需的力。用于测试该值的装置包括标准的FINAT 2kg橡胶包覆的辊机和标准的Instron[®]拉伸测试机。

[0129] 根据标准FINAT方法清洁不锈钢板(来自Rocho11 GmbH的AFERA钢)。在使用不锈钢板之前,在轻敲下,用400目防水的湿性和干性砂纸沿测试板的长度摩擦不锈钢板,直到水顺滑流过钢板之上。其后用水漂洗并干燥,用乙酸乙酯清洁,并在保持在23℃和50%相对湿度(RH)的控制环境室中调理至少1小时。

[0130] 将待测试的涂布物在23℃±2℃和50%±5%RH下调理24小时。将测试带切成25mm×175mm。

[0131] 从每个带上移除背衬纸,并用轻度指压,以粘合剂侧向下地将其放置在干净的测试板上,然后用标准的2kg FINAT测试辊机,在约10mm/秒的速度下在各方向上辊压两次。在将所述条以每2分钟1个的速度施用在测试板上之后,将条放置,直至第一个测试片具有20分钟或24小时的持续时间(停留时间)。

[0132] 将拉伸测试仪设置为300mm/分钟的十字头速度。胶带的自由端沿180°的角度重叠回,并夹在该机器的上夹头(jaw)。板的尾端夹在下夹头。然后将测试条从板上剥离,并以牛顿/25mm宽的胶带记录剥离力。

[0133] 将粘合破坏形式所得的结果分类为粘着破坏(测试板与测试件分离,未留下任何残余物)或内聚破坏(粘合剂膜内聚性裂开,在测试件和测试板上留下有残余物)。

[0134] 剪切粘合破坏温度(SAFT)

[0135] 在机器涂布方向上从每个固化样品切出25mm×100mm尺寸的3个样品。用乙酸乙酯清洁SAFT板(镜面钢)。将样品粘着在钢板上,直至与刻线重叠,使得25×25mm的方形粘合剂与测试板接触。用直边的木质涂布器擦拭测试区域,以确保该板和测试样品之间的良好接触。将样品放置入室温下的测试烘箱中。开启加热程序,当温度达到40℃时施加1kg的剪切负荷。烘箱温度以0.5℃/分钟升温,直至200℃,记录破坏温度(SAFT)。

[0136] 耐剪切性

[0137] 按照如下经改动的FINAT测试方法8号测试不锈钢表面上的耐剪切性。在机器方向上从每个固化的涂布物切出25mm×100mm尺寸的3个样品。用乙酸乙酯清洁剪切板(预打磨(pregritted)的钢)。将样品粘着至钢板上直至刻线,使得25×25mm的方形粘合剂与测试板接触。用直边的木质涂布器擦拭测试区域,以确保该板和测试样品之间的良好接触。将测试样品在23℃±2℃和50%±5%RH下调理15小时。然后将它们固定在测试固件上,并施加1或2gk的重量。记录破坏时间。

[0138] 耐热剪切性

[0139] 按照用于耐剪切性的上述步骤,除了将测试样品放置在70℃下预热的烘箱中,并放置适应10分钟。施加1kg的重量,记录破坏时间。

[0140] 粘度

[0141] 如图1所示,在135℃下通过Brookfield DV-I粘度计测试布氏粘度。将10g样品与

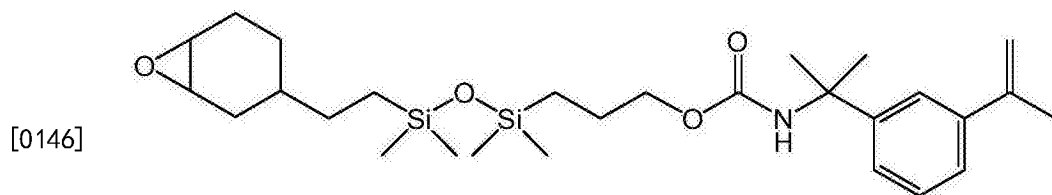
27号转子在4rpm的设置速度下一起使用。

[0142] 实施例1

[0143] 将500mL的三颈圆底烧瓶装配回流冷凝器、加料漏斗和磁力搅拌器,并置于温和的氮气流下。向该烧瓶加入1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(TMDS,364mL,2.06mol)。向加料漏斗加入烯丙醇(20.0g,0.34mol)。向反应烧瓶中加入约2mL的烯丙醇。将加热浴温度升至50℃,在该温度下向该反应烧瓶中加入三(三苯基膦)氯化铯(40ppm或18.7mg)。然后将内部反应温度升至70℃。在30分钟内向反应器中滴加烯丙醇,同时将反应混合物保持在内部温度低于75℃。在加料过程中观察到平稳的反应放热。加料完成之后,在70℃下搅拌反应物10分钟。通过FT-IR分析在1645cm⁻¹和1606cm⁻¹之间的C=C伸缩带的消失,表明烯丙基双键全部消耗。使反应冷却至低于40℃,在该温度下通过真空下的蒸馏去除剩余的TMDS。如由GC、¹H NMR和²⁹Si分析测定的, TMDS是纯的,并且可回收。得到淡黄色油的中间体。

[0144] 将500mL的单颈圆底烧瓶装配回流冷凝器和磁力搅拌器,并置于温和的氮气流下。在75-85℃下加入甲苯(无水,200mL)中的以上中间体溶液和1,2-环氧-4-乙烯基环己烷(4-vinyl cyclohexene 1,2-epoxide)(42g,0.34mol),并搅拌。加入环状甲基乙烯基硅氧烷(15mg)中的铂-环乙烯基甲基硅氧烷络合物,并将反应混合物连续搅拌约24h。通过FTIR监控反应过程,直至SiH峰(~2119cm⁻¹)消失。

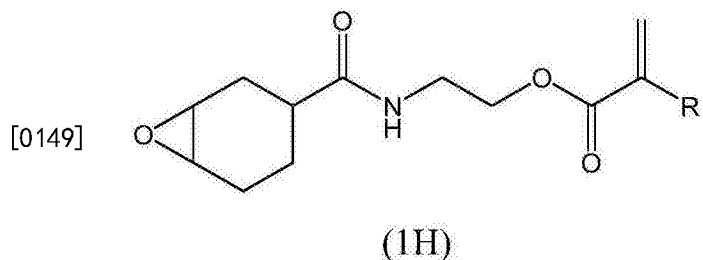
[0145] 将反应混合物冷却至60℃,随后加入3-异丙烯基- α,α -二甲基苯甲基异氰酸酯(间-TMI,69g,0.34mol)和二月桂酸二丁基锡(0.06g,0.1mmol)。通过FTIR监控反应过程,当异氰酸酯峰(~2260cm⁻¹)消失时结束反应。然后在室温下在真空下去除溶剂,收集具有定量收率的淡黄色液体的产物。通过¹H NMR确认该化合物具有以下结构(1F):



(1F)

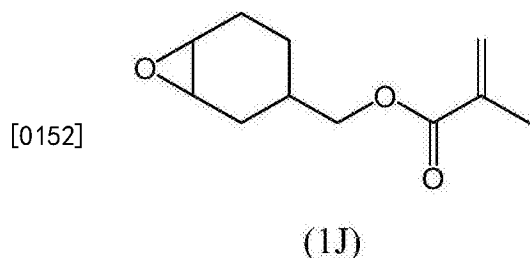
[0147] 实施例2

[0148] 将乙腈(100mL)中的3-环己烯-1-甲醛(3-cyclohexene-1-carboxaldehyde)(30g,0.27mol)、2-氨基乙基甲基丙烯酸酯盐酸盐(67g,0.4mol)、2-氢过氧-2-甲基丙烷(40mL,0.3mol)、CuI(0.5g,2.7mmol)、AgIO₃(0.76g,2.7mmol)和CaCO₃(60g,0.6mol)的溶液在40℃下搅拌24小时。将反应混合物冷却至室温。加入过硫酸氢钾制剂(oxone)(330g,0.53mol)和去离子水(100mL),并在室温下搅拌混合物3小时。用甲苯提取反应混合物,并用去离子水洗涤。然后在室温下在真空下去除溶剂,收集呈液体的具有定量收率的产物。通过¹H NMR确认该化合物具有以下结构(1H,其中R=Me):



[0150] 实施例3

[0151] 将甲苯 (150mL) 中的1-甲醇-3,4-环己烯 (9.6g, 86mmol)、甲基丙烯酸甲酯 (7.5g, 87mmol) 和甲烷磺酸 (0.5g, 5.2mmol) 的溶液在120℃下搅拌2小时。将反应混合物冷却至室温。加入碳酸氢钠 (60g, 0.71mol)、过硫酸氢钾制剂 (120g, 195mmol)、丙酮 (100mL) 和去离子水 (100mL), 并将混合物在室温下搅拌3小时。使混合物保持1小时至相分离。去除水层。用无水硫酸镁干燥有机层, 然后在室温下在真空下去除甲苯。收集最终产物, 其为具有定量收率的淡黄色液体。通过¹H NMR和GC-MS确认该化合物具有以下结构: 1-甲基丙烯酰基甲基-3,4-环己烯环氧化物 (1J)。



[0153] 该单体的丙烯酸酯形式可通过相同的步骤制备。

[0154] 实施例4

[0155] 按照本申请中用于聚合物I所详细描述的同步骤制备表1中所示的聚合物组合。

[0156] 表1. 共聚物组成 (组成单体, 重量%)

[0157]

	聚合物										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
2-EHA	49.9	50.2	49.6	49.9	49.9	49.9	49.9	52.1	51.9	51.2	52.0
MA	48.1	48.3	47.8	48.0	48.0	48.0	48.0	46.5	46.4	45.7	46.2
GMA	1.5	0	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	--	1.5	--	--
M100	0.5	0.5	--	--	--	--	--	--	--	--	--
OXE-10	--	--	--	0.6	--	--	--	--	--	--	--
5A	--	1.0	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1A	--	--	0.6	--	--	--	--	--	--	--	--
1F	--	--	--	--	0.6	--	--	--	--	--	--
1H	--	--	--	--	--	0.6	--	--	--	--	--
3A	--	--	--	--	--	--	0.6	--	--	--	--
1J	--	--	--	--	--	--	--	1.4	0.2	1.2	0.5
HPMA	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2.0	0
HBAGE	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1.3

[0158] 将四颈的1L圆底聚合烧瓶装配与控温装置连接的温度计、冷凝器、置顶式机械搅拌器、两个加料漏斗和氮气进口/出口。用氮气吹扫该装置15分钟。制备以下单体的混合物：丙烯酸2-乙基己酯(2-EHA, 99.8g)、丙烯酸甲酯(MA, 96.2g)、丙烯酸缩水甘油酯(GMA, 3.0g)、1-丙烯酰基甲基-3,4-环己烯环氧化物(M100, 1.0g)。向漏斗之一加入160g的单体混合物。向另一漏斗加入引发剂2,2'-偶氮双-(2-甲基丙腈)(AIBN, 0.5g)和乙酸乙酯(60mL)。向聚合烧瓶中加入剩余的单体混合物(40g)、引发剂AIBN(0.27g)和乙酸乙酯(100mL)。将混合物加热至剧烈回流(76-80°C),并保持15分钟。然后,在恒速下在漏斗中连续加入单体混合物持续2小时。同时,在恒速下连续加入漏斗中的引发剂,持续3小时。在结束引发剂溶液的加入之后,在回流下将混合物再搅拌2小时。将短半衰期的引发剂(0.75g)和乙酸乙酯(25mL)加入引发剂漏斗中,然后在1小时内将其加入聚合烧瓶中,以减少残余单体。将聚合溶液冷却至60°C,并加入阳离子光引发剂Cyracure UVI-6976(1.0g, 50%,在碳酸亚丙酯中),并彻底混合15分钟。在55-60°C下,在通过真空去除乙酸乙酯之后,得到丙烯酸聚合物(I),通过GPC测定的其 M_w 为约97000。该聚合物的布氏粘度(Brookfield)为135°C下约40000mPa.s。所述粘合剂膜的性质如下:耐剪切性(2kg重量,25mm×25mm的面积)在21°C下在不锈钢板上为>168小时;剥离强度为在不锈钢板上的19N/25mm;环形粘性为在不锈钢板上的23N/25mm;SAFT在PET膜背衬上为171°C,在铝箔背衬上为160°C。

[0159] 实施例5

[0160] 测试实施例4中制备的聚合物在135°C下的粘度,及其固化粘合剂膜(2密耳,50μm)在不锈钢上的性质。如所述的,在25×25mm的粘结面积下,用1kg或2kg重量测试耐剪切性。PET和铝箔的背衬膜都用来测试SAFT。

[0161] 表2. 粘合性

[0162]

聚合物	粘度 mPa.s	剥离 N/25mm	环形粘性 N/25mm	剪切 小时	SAFT °C	
					PET	Al
I	40000	19	23	>168 (1 kg)	171	160
II	52000	24	28	6 (2 kg)	110	125
III	46000	19	24	>168 (1 kg)	>190	>190

[0163] 实施例6:对比性的聚合物组合物

[0164] 以与实施例4相同的方式制备聚合物XII和XIII。除了所述的阳离子光引发剂 Cyacure UVI-6976之外,使用单取代的环氧乙烷单体合成聚合物XII和XIII,其组成示于表3中。

[0165] 表3.对比性共聚物的组成(组成单体,重量%)

[0166]

	聚合物	
	XII	XIII
2-EHA	49.9	49.9
MA	48.1	48.1
GMA	2	0
4-HBAGE	0	2

[0167] 聚合物II在135°C下的粘度初始为46500mPa.s,其非常快地增大,并在短于2小时内形成胶凝。

[0168] 聚合物XIII在135°C下的粘度初始为38750mPa.s,并在135°C下在7小时中增大10%。在UV照射时粘合剂膜未完全固化,并且不具有初始强度。但在24小时中继续暗固化。粘合剂膜的剪切强度在暗固化一周后,在不锈钢板上在21°C下为>168小时(2kg,25mm×25mm)。

[0169] 实施例7

[0170] 用实施例4的丙烯酸聚合物(VIII)(75重量%) **Kristalex**[®] F85, Eastman, Netherland(15重量%)和EVA 28-150(10重量%)制备粘合剂配制物。在20分钟和24小时时使用不锈钢50μm PET测试的剥离粘合性值列于表4中。

[0171] 表4.与不锈钢50μm PET的剥离粘合性

[0172]

剥离粘合性(N/25mm), 20 分钟时				
剂量(mJ/cm ²) UVC	20 g/m ²	40 g/m ²	60 g/m ²	100 g/m ²
5	15.2	16.8	21.0	21.3
10	12.8	16.2	18.8	22.5
20	3.6	15.9	16.1	22.2
40	12.5	17.0	18.5	19.1
60	12.5	15.7	17.4	20.0
剥离粘合性(N/25mm), 24 小时时				
剂量(mJ/cm ²) UVC	20 g/m ²	40 g/m ²	60 g/m ²	100 g/m ²
5	23.1	23.1	32.5	29.9
10	18.0	25.1	28.3	38.9
20	12.2	23.5	23.5	37.4
40	15.3	17.1	25.4	30.9
60	16.2	21.3	24.2	30.5

[0173] 所有的剥离粘合性结果都为粘合剂破坏的类型。

[0174] 剥离粘合性值表明,所述阳离子性配制物可在常用于胶带和标签工业中的各种剂量水平和涂布重量下固化。

[0175] 在1kg负载下,从40-200℃进行SAFT试验,粘结面积为25×25mm,在镜面不锈钢上,破坏温度示于下表5中。在表5中还显示了耐热剪切性。

[0176] 表5. SAFT测试和剪切测试结果

[0177]

SAFT (°C)				
剂量(mJ/cm ²) UVC	20 g/m ²	40 g/m ²	60 g/m ²	100 g/m ²
5	>200*	>200*	>200*	127°C
10	>200*	>200	>200*	170°C
20	>200*	>200*	>200*	>200*
40	178°C	178°C	>200*	>200*
60	177°C	>200*	>200*	>200*
耐热剪切性(小时)				
剂量(mJ/cm ²) UVC	20 g/m ²	40 g/m ²	60 g/m ²	100 g/m ²
5	>120*	>120*	>120*	>120*
10	>120*	>120*	>120*	>120*
20	>120*	>120*	>120*	>120*
40	>120*	>120*	>120*	>120*
60	>120*	>120*	>120*	>120*

[0178] *在破坏出现之前终止测试。

[0179] 表5中的SAFT测试的结果表明,所述粘合剂可保持高温保持性。表5中的耐热剪切性测试的结果证明,所述粘合剂具有稳定牢固的固化窗口,这是由于它在宽范围的UVC和涂布重量下完全固化。

[0180] 实施例8

[0181] 将具有根据表6中列出的实施例组成的第一组粘合剂膜以剥离粘合性测试的常规制备方式,在25°C,50%RH下涂布在隔离衬垫上,干燥,UV固化,然后层压至PET膜背衬。

[0182] 将涂布并干燥后的第二组粘合剂膜放置在设为25°C、50%RH的受控环境下的室中72小时,粘合剂表面之一暴露于空气。在调理72小时之后,然后将膜进行UV固化,并层压。将两组粘合剂膜的粘合性质在下表6中对比。

[0183] 表6. 暴露于湿气后的固化的粘合剂的性质

[0184]

	涂布重量 (g/m ²)	剂量 (mJ/cm ²) UVC	在 25% RH 和 25°C 下 涂布,并在涂布后立即 UV 固化	在 UV 固化前暴露 于 50% RH 和 25°C 下 72 小时
剥离力			N/25mm	N/25mm
实施例 11	67	60	27.1	25.0
实施例 9	60	80	28.1	20.0
聚合物 X	60	80	16.9	12.7
SAFT			°C	°C
实施例 11	67	60	167-200	>200*
实施例 9	60	80	>200*	>200*
聚合物 X	60	80	>200*	>200*
热剪切性			小时	小时
实施例 11	67	60	127-168	>168*
实施例 9	60	80	>168*	>168*
聚合物 X	60	80	>168*	>168*

[0185] *在破坏出现之前终止测试。

[0186] 在UV固化过程中,在阳离子性环氧化物中存在的水通常会使得增长的超酸物种淬灭,导致交联减少,并由此减少粘合剂的内聚性。出人意料地是,以上结果表明,来自暴露于潮湿环境下的水的存在没有不利地影响本发明固化粘合剂。

[0187] 实施例9

[0188] 由聚合物VIII(90重量%)和Foral 85E(10重量%)制成配制物,粘合性质汇总于下表7。

[0189] 表7. 加入增粘剂下的粘合性质

[0190]

	UVC 剂量 (mJ/cm ²)	涂布重量 (g/m ²)		
剥离力			20 分钟 (N/25mm)	24 小时 (N/25mm)
	60	60	11.9	12.4
	125	60	10.7	13.1
SAFT			破坏温度(°C)	
	60	60	>200*	
	125	60	>200*	
热剪切性			Hrs	
	60	60	未测试	
	125	60	>168*	

[0191] *在破坏出现之前终止测试。

[0192] 实施例10

[0193] 由聚合物VIII (80重量%)、Foral 85E (10重量%) 和 Licocene[®] PP 1302, Clariant (10重量%) 制成配制物, 粘合性质汇总于下表8。

[0194] 表8. 加入增粘剂和乙烯共聚物下的粘合性质

[0195]

	UVC 剂量 (mJ/cm ²)	涂布重量 (g/m ²)		
剥离			20 分钟 (N/25mm)	24 小时 (N/25mm)
	60	80	18.9	20.4
SAFT			破坏温度 (°C)	
	60	80	>200*	
热剪切性			Hr	
	60	80	未测试	
	60	20	>168*	

[0196] *在破坏出现之前终止测试。

[0197] 出人意料地是, 以上数据表明, 相对于实施例9, 在相似的涂布重量和UV剂量的条件下, 聚乙烯共聚物的加入改善了粘合剂的剥离粘合性, 未损失内聚性。

[0198] 实施例11

[0199] 由聚合物VIII (80重量%) 和Kristalex F85 (20重量%) 制成配制物, 粘合性质汇总于下表9。

[0200] 表9. 加入芳族增粘剂下的粘合性质

[0201]

	UVC 剂量 (mJ/cm²)	涂布重量 (g/m²)		
剥离力			20 min	24 小时
	60	63	17.0	25.0
	115	115	20.0	26.9
SAFT			破坏温度(°C)	
	60	63	>200*	
	115	115	>200*	
热剪切性			小时	
	60	63	>168*	
	115	115	>168*	

[0202] *在破坏出现之前终止测试。

[0203] 通常在粘合剂中加入增粘剂会造成较低的内聚性质。由于芳环的强UV吸收, 芳族增粘剂预期会产生更大的内聚性损失。出人意料地是, 以上数据表明甚至在所述配制物中加入20%的芳族增粘剂仍产生良好的粘合性质。

[0204] 图1显示了聚合物VIII和聚合物IX经过一段时间的粘度。各样品的粘度通过布氏粘度计在130°C下进行测试。根据该图1, 聚合物VIII经过约300分钟具有约45000mPa.s的稳定粘度。配制的粘合剂实施例9甚至在高达140°C下也表现出稳定的粘度, 这表明长期的可使用期限。

[0205] 在不背离本发明的精神和范围的情况下可对本发明进行许多改进和改动, 如同本领域技术人员所清楚的。本发明所述的具体实施方案仅以示例方式提供, 本发明仅限于随附的权利要求的条款, 以及所述权利要求所赋予的等同物的全部范围。

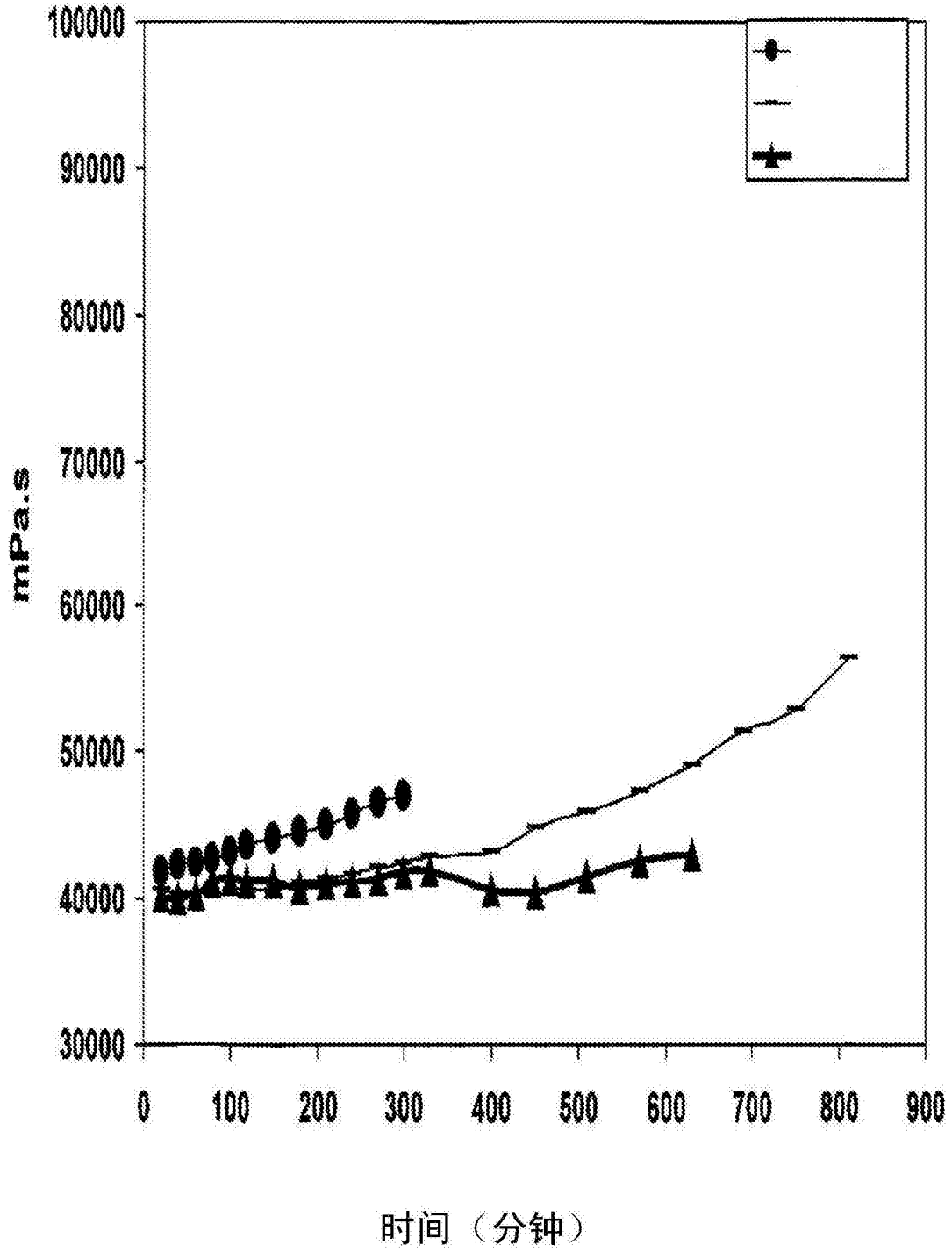


图1