



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101517002 B

(45) 授权公告日 2011. 10. 19

(21) 申请号 200780034505. 8

C09D 183/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 08. 02

C08K 5/54 (2006. 01)

(30) 优先权数据

0616021. 2 2006. 08. 14 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 03. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/058022 2007. 08. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02008/019953 EN 2008. 02. 21

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 S·克瑞 J·D·L·C·哈比马纳

D·里奇 M·蒂博

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C08L 83/08 (2006. 01)

C08L 83/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005038188 A1, 2005. 02. 17,

US 5744507 A, 1998. 04. 28,

CN 1432619 A, 2003. 07. 30,

EP 1136532 A2, 2001. 03. 14,

CN 1618841 A, 2005. 05. 25,

US 4087585 A, 1978. 05. 02,

WO 2006083339 A1, 2006. 08. 10,

CN 1155562 A, 1997. 07. 30,

刘维俭, 姚致远, 李国威. 烯类硅烷对高温硫化硅橡胶-金属的增粘作用. 《江苏石油化工学院学报》. 1999, 第 11 卷 (第 2 期),

审查员 薛海蛟

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

硅氧烷防粘涂料组合物

(57) 摘要

制备了防粘涂料组合物, 其包含具有烯基的聚有机基硅氧烷 (A)、具有有机氢硅氧烷基团的交联剂 (B)、用于 (A) 和 (B) 之间的氢化硅烷化反应的催化剂、和用于增强组合物对聚合物薄膜基材的粘合性的固着性添加剂。所述固着性添加剂是包含至少一个烯基和至少一个硅烷醇基团的液体聚有机基硅氧烷 (C) 与包含至少一个环氧基团的硅烷 (D) 的反应产物。可固化的硅氧烷防粘涂料组合物被应用于保持标签的被称为“衬垫”的基材上并且被固化, 所述衬垫可以是例如纸或聚合物薄膜。

1. 一种防粘涂料组合物,其包含具有烯基的聚有机基硅氧烷(A),具有有机基氢硅氧烷基团的交联剂(B),用于(A)和(B)之间的氢化硅烷化反应的催化剂,和用于增强组合物对聚合物薄膜基材的粘合性的固着性添加剂,其特征在于,所述固着性添加剂是包含至少一个烯基和至少一个硅烷醇基团的液体聚有机基硅氧烷(C)与包含至少一个环氧基团的可水解的硅烷(D)的反应产物。

2. 权利要求1的防粘涂料组合物,其特征在于聚有机基硅氧烷(C)具有4-50个硅氧烷单元的聚合度。

3. 权利要求1或2的防粘涂料组合物,其特征在于聚有机基硅氧烷(C)是具有末端硅烷醇基团的聚二有机基硅氧烷。

4. 权利要求3的防粘涂料组合物,其特征在于聚有机基硅氧烷(C)是甲基乙基硅氧烷单元和二甲基硅氧烷单元的共聚物。

5. 权利要求1或2的防粘涂料组合物,其特征在于硅烷(D)包括(环氧基取代的烷基)二或三烷氧基硅烷。

6. 权利要求1或2的防粘涂料组合物,其特征在于硅烷(D)中的环氧基团作为缩水甘油基存在。

7. 权利要求1或2的防粘涂料组合物,其特征在于硅烷(D)中的环氧基团为环氧环己基。

8. 权利要求1或2的防粘涂料组合物,其特征在于液体聚有机基硅氧烷(C)与可水解的硅烷(D)以10:90-90:10的重量比反应。

9. 权利要求1或2的防粘涂料组合物,其特征在于聚有机基硅氧烷(A)为支化的硅氧烷,其包括一个或多个式 $(\text{SiO}_{4/2})$ 的Q单元、15-995个式 $\text{R}^b_2\text{SiO}_{2/2}$ 的D单元、和式 $\text{R}^a\text{R}^b_2\text{SiO}_{1/2}$ 的M单元,其中 R^a 和 R^b 取代基选自具有1-6个碳原子的烷基和烯基,支化硅氧烷中的至少三个 R^a 取代基是烯基单元。

10. 权利要求1或2的防粘涂料组合物,其特征在于组合物另外包含固化抑制剂,所述固化抑制剂选自烯属或芳族不饱和的酰胺、炔属化合物、烯属不饱和的异氰酸酯、烯属硅氧烷、不饱和烃二酯、共轭烯-炔、氢过氧化物、腈和二氮杂环丙烷。

11. 权利要求1或2的防粘涂料组合物,其特征在于固着性添加剂以防粘涂料组合物的0.5-10重量%存在。

12. 一种为聚合物薄膜提供防粘涂层的方法,包括向聚合物薄膜施加组合物并且加热涂覆的薄膜以使防粘涂层固化,其中所述组合物包含具有烯基的聚有机基硅氧烷(A),具有有机基氢硅氧烷基团的交联剂(B),用于(A)和(B)之间的氢化硅烷化反应的催化剂,和用于增强组合物对聚合物薄膜的粘合性的固着性添加剂,其特征在于,所述固着性添加剂是包含至少一个烯基和至少一个硅烷醇基团的液体聚有机基硅氧烷(C)与包含至少一个环氧基团的可水解的硅烷(D)的反应产物。

13. 包含至少一个烯基和至少一个硅烷醇基团的液体聚有机基硅氧烷(C)与包含至少一个环氧基团的可水解的硅烷(D)的反应产物在防粘涂料组合物中作为用于增强组合物对聚合物薄膜基材的粘合性的固着性添加剂的用途,所述防粘涂料组合物包含具有烯基的聚有机基硅氧烷(A),具有有机基氢硅氧烷基团的交联剂(B),和用于(A)和(B)之间的氢化硅烷化反应的催化剂。

硅氧烷防粘涂料组合物

[0001] 本发明涉及可固化的硅氧烷防粘涂料组合物。基于硅氧烷的防粘涂料可用于其中需要相对非粘性表面的应用中。可固化的硅氧烷防粘涂料组合物被施用于称为‘衬垫’的基材上并且被固化,所述基材可以是例如纸或聚合物膜。单面的衬垫,例如用于压敏粘合剂标签的背衬片,用于临时保持该标签而不影响标签的粘合性能。双面的衬垫,例如用于双面和转移胶带的隔离纸,用于确保双面自粘合胶带或粘合薄膜的保护和期望的展开特征。要求防粘涂料良好粘附于衬垫上,而对粘合剂具有相对低的粘着,以便可以通过预定的剥离力将标签从衬垫上取下。本发明涉及可固化的硅氧烷防粘涂料组合物,其良好粘附于各种衬垫基材上,并且特别地具有改善的对聚合物基材例如聚酯薄膜的粘附。

[0002] 通过将基于硅氧烷的防粘涂料组合物施加到衬垫基材上并且随后使组合物固化来涂覆衬垫基材。优选的固化机制是热引发的氢化硅烷化,其可以容易被改性以改变防粘涂料和粘合剂标签之间的粘着力。通过氢化硅烷化固化的基于硅氧烷的防粘涂料组合物的基础组分是 (A) 包含烯基的聚有机基硅氧烷, (B) 包含有机基氢硅氧烷基团的交联剂,和用于 (A) 和 (B) 之间的氢化硅烷化反应的催化剂。

[0003] 对其施加防粘涂料的衬垫基材通常是纸,但是对于用于聚合物基材的防粘涂料的需要正在增加,所述聚合物基材例如聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯)、薄膜、聚丙烯或聚乙烯,特别是为了实现透明标签上的透明性。尽管薄膜的光滑表面在减少粘合剂图案转移到标签上的方面具有期望的益处,但是使用薄膜基材,特别是未涂底漆的聚酯薄膜,具有表现出更大趋势的硅氧烷随时间被擦掉的缺点。在室温下几天以后,硅氧烷层可变得容易地通过用手指简单地摩擦而从聚合物薄膜上除掉。使用聚乙烯、聚丙烯和聚酯薄膜衬垫导致需要设计具有改善的固着性和延迟的擦除性能的硅氧烷防粘涂料。

[0004] WO-A-2004/046267 描述了一种防粘涂料组合物,其包含具有烯基的硅氧烷 (A), 具有有机基氢硅氧烷基团的交联剂 (B), 和用于 (A) 和 (B) 之间的氢化硅烷化反应的催化剂,另外包含在 25°C 的粘度为 10-200000mPa·s 的聚二有机基硅氧烷,其基本上由式 $-(\text{SiR}_2\text{-O})-$ 的二有机基硅氧烷单元组成,其中每个 R 基团为具有 1-4 个碳原子的烷基,用于改善防粘涂料在聚合物薄膜上的固着性。该组合物可以包含另外的粘合改进添加剂,例如环氧基硅烷、包含至少一个烯基的硅烷醇封端的聚二有机基硅氧烷、或三聚氰胺树脂。

[0005] US-A-2003/0088042 描述了一种防粘涂料组合物,包含 (A) 固着性添加剂,其为乙烯基烷氧基硅烷、环氧官能的烷氧基硅烷、催化剂和水的反应产物, (B) 烯基硅氧烷, (C) 氢硅氧烷, (D) 氢化硅烷化催化剂和 (E) 固化抑制剂。

[0006] US-A-2004/0254274 和相应的 WO-A-2005/000983 描述了用于改善硅氧烷压敏粘合剂组合物涂料的固着性的添加剂,其包括 $(\text{R}_a\text{SiO}_{(4-a)/2})_n$, 其中 n 为大于 3 的整数, a 为 1-3, R 为硅-氢化物和 / 或包含亚烷基烷氧基甲硅烷基的有机基团,在分子上存在有至少一个硅-氢化物的一个包含亚烷基烷氧基甲硅烷基的基团。US2005/0038188A1 描述了通过将以下组分混合制备的组合物:(I) 每分子平均具有至少两个不饱和有机基团的聚有机基硅氧烷,和任选的 (II) 每分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基氢聚硅氧烷, (III) 氢化硅烷化催化剂, (IV) 含氟有机基硅氧烷,和 (V) 增粘剂。组分 (I) 和 (II) 不含

氟原子。组分 (IV) 具有至少一个与组分 (I)、组分 (II) 或其二者有反应性的官能团。在组分 (II) 不存在时,组分 (IV) 每分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子。组分 (IV) 和 (V) 以足以改进抗渗出的量存在。组分 (V) 可以包括环氧官能的硅氧烷,例如羟基封端的聚有机基硅氧烷与环氧官能的烷氧基硅烷的物理混合物或反应产物。所述组合物是粘合剂并且被用于电子应用的模片固定粘合剂。这些组合物包含填料,典型地为 1 重量%的用六甲基二硅氮烷处理的煅制二氧化硅和 60 重量%的球状熔凝二氧化硅。

[0007] EP 0556023A1 描述了由铂催化的烯基硅氧烷和硅氢化物硅氧烷的氢化硅烷化产生的环氧基甲基硅氧烷作为用于热固性无溶剂加成固化的纸防粘组合物的固着性添加剂。

[0008] WO 2003/03578 描述了液体硅氧烷配制剂,作为用于在固体支持物上高速生产交联的防粘和防水弹性体涂料的涂料基料,其包括至少一种可交联的聚有机基硅氧烷 POS(I) (SiVi 型 POS 和 SiH 型 POS);至少一种(基于铂的)催化剂(ii);任选的粘着调节剂体系(III);粘着促进剂(IV),其包括环氧化的烷氧基硅烷和/或烯基化的烷氧基硅烷,以及金属螯合物和/或金属醇盐(GLYMO/MEMO/TiO4Bu)。

[0009] 需要使可固化的硅氧烷防粘涂料组合物在所有基材(尤其是包括市售的经过或未经初步表面处理的未涂底漆的聚酯在内的聚合物薄膜)上表现出更可靠粘合性的固着性添加剂。

[0010] 本发明的防粘涂料组合物包含具有烯基的聚有机基硅氧烷(A),具有有机基氢硅氧烷基团的交联剂(B),用于(A)和(B)之间的氢化硅烷化反应的催化剂,和用于增强组合物对聚合物薄膜基材的粘合性的固着性添加剂,其特征在于,所述固着性添加剂是包含至少一个烯基和至少一个硅烷醇基团的液体聚有机基硅氧烷(C)与包含至少一个环氧基团的可水解的硅烷(D)的反应产物。

[0011] 本发明包括为聚合物薄膜提供防粘涂层的方法,包括向聚合物薄膜施加组合物并且加热涂覆的薄膜以固化防粘涂料,其中所述组合物包含具有烯基的聚有机基硅氧烷(A),具有有机基氢硅氧烷基团的交联剂(B),用于(A)和(B)之间的氢化硅烷化反应的催化剂,和用于增强组合物对聚合物薄膜的粘合性的固着性添加剂,其特征在于,所述固着性添加剂是包含至少一个烯基和至少一个硅烷醇基团的液体聚有机基硅氧烷(C)与包含至少一个环氧基团的可水解的硅烷(D)的反应产物。

[0012] 根据另一个方面,本发明包括包含至少一个烯基和至少一个硅烷醇基团的液体聚有机基硅氧烷(C)与包含至少一个环氧基团的可水解的硅烷(D)的反应产物在防粘涂料组合物中作为用于增强组合物对聚合物薄膜基材的粘合性的固着性添加剂的用途,所述防粘涂料组合物包含具有烯基的聚有机基硅氧烷(A),具有有机基氢硅氧烷基团的交联剂(B),和用于(A)和(B)之间的氢化硅烷化反应的催化剂。

[0013] 硅氧烷(A)是每个分子具有至少两个与硅键合的烯基官能团的有机基聚硅氧烷。烯基优选为具有最多 6 个碳原子的线型烯基,例如己烯基、乙烯基、烯丙基或戊烯基,或者可以是环烯基例如环己烯基。

[0014] (A)可以是例如以下通式的直链有机基聚硅氧烷: $YX_2SiO(X_2SiO)_x(XZSiO)_ySiX_2Y$ 其中每个 X 独立地表示苯基或具有 1-10 个碳原子的烷基或环烷基,例如甲基、乙基、丙基、丁基或环己基;每个 Y 和 Z 表示烯基;以及 x 和 y 使得(A)在 25°C 的粘度为 50-5000mm²/s, 最优选为 200-500mm²/s。(A)的所有 X 取代基的至少 90% 优选为甲基,最优选所有的 X 取

代基为甲基。优选 (A) 有机基聚硅氧烷的所有单元中有至多 4% 是具有烯基的单元, 否则在防粘涂料组合物固化时有交联过度的可能性。优选地, $y = 0$ 。可以但不优选存在有少量 (优选少于存在的所有取代基的 2%) 的其它取代基, 例如羟基。

[0015] 一种优选的硅氧烷 (A) 是支化的硅氧烷, 包括一个或多个式 $(\text{SiO}_{4/2})$ 的 Q 单元、15-995 个式 $\text{R}^b_2\text{SiO}_{2/2}$ 的 D 单元和式 $\text{R}^a\text{R}^b_2\text{SiO}_{1/2}$ 的 M 单元, 其中 R^a 和 R^b 取代基选自具有 1-6 个碳原子的烷基和烯基, 在支化的硅氧烷中有至少三个 R^a 取代基为烯基单元, 如 EP-A-1070734 中所述的。这种硅氧烷可以是例如具有至少三个乙烯基二甲基甲硅烷基封端的硅氧烷支链的聚 (二甲基硅氧烷 - 硅酸酯) 共聚物。支化的硅氧烷还可以包含其它末端基团例如末端三甲基甲硅烷基 (SiMe_3) 和 / 或末端羟基二甲基甲硅烷基 (SiMe_2OH) 基团。这个所谓的 Q 支化的硅氧烷可以在链内包含其它另外的支化基团而不影响固着性, 例如, 其还可以包含式 $\text{ViSiO}_{3/2}$ 的 T^{vi} 单元, 其中 Vi 表示乙烯基。支化的硅氧烷的优点在于它们比具有相似粘度的直链聚合物更快固化。基于这种支化的硅氧烷的防粘涂料组合物在与本发明的固着性添加剂组合时形成好的固着性。

[0016] 有机基氢聚硅氧烷交联剂 (B) 通常包含至少三个 Si-H 基团并且可以具有以下通式: $\text{R}^t_3\text{SiO}_{1/2}((\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2})_d(\text{R}^t_2\text{SiO}_{2/2})_e\text{SiO}_{1/2}\text{R}^t_3$ 其中每个 R^t 可以是具有 1-4 个碳原子的烷基或氢, d 是 0 或整数, e 为整数, 使得 $d+e$ 为 8-400。或者, 该交联剂可以是由通式 $\text{SiO}_{4/2}$ 和 $\text{R}^q_3\text{SiO}_{1/2}$ 的单元组成的 MQ 树脂, 其中至少三个 R^q 取代基是氢原子, 其余的是烷基, 或者可以是包括聚二有机基硅氧烷链的耙式聚合物或梳形聚合物, 所述聚二有机基硅氧烷链包含一个或多个 T (通式 $\text{R}^b\text{SiO}_{3/2}$) 或 Q 单元, 具有通过氧与其连接的二有机基硅氧烷单元的子链。优选氢硅氧烷交联剂在 25°C 的粘度为 5-1000 mm^2/s , 更优选为 20-350 mm^2/s , 最优选为 50-300 mm^2/s 。交联剂 (B) 的量优选为使得防粘涂料组合物中的 Si-H 基团的总数与组合物中的烯基的摩尔比率为 0.9 : 1-8 : 1, 更优选为 1.1 : 1-4 : 1, 最优选为 1.5 : 1-3 : 1。

[0017] 适合的氢化硅烷化催化剂包括例如铂、钌、铑、钯、钨和铱的第 VIII 族金属的络合物或化合物。优选的催化剂是铂的化合物或络合物, 包括氯铂酸、乙酰基丙酮根合铂、卤化亚铂与不饱和化合物 (例如乙烯、丙烯、有机基乙烯基硅氧烷和苯乙烯) 的络合物、六甲基二铂、 $\text{PtCl}_2 \cdot \text{XPtCl}_3$ 和 $\text{Pt}(\text{CN})_3$ 。或者, 所述催化剂可以是铑的络合物, 例如 $\text{RhCl}_3(\text{Bu}_2\text{S})_3$ 。催化剂典型地以基于防粘涂料组合物的重量为 40-250ppm 的铂 (或其它第 VIII 族金属) 的量使用。

[0018] 用于制备固着性添加剂的液体聚有机基硅氧烷 (C) 通常包含至少一个烯基和至少一个硅烷醇基团。聚有机基硅氧烷 (C) 通常包含至少 3 个硅氧烷单元的链并且优选为基本上直链的聚二有机基硅氧烷。优选聚有机基硅氧烷 (C) 具有至少 4 个和优选至少 6 个硅氧烷单元直到 30、50 或 100 个硅氧烷单元。聚有机基硅氧烷 (C) 可以例如具有在 25°C 为 2-200 mm^2/s 的粘度范围。烯基可以具有 2-6 个碳原子, 例如为乙烯基或 5-己烯基。聚有机基硅氧烷 (C) 通常还包含烷基, 特别是具有 1-4 个碳原子的烷基, 例如甲基或乙基, 并且可以包含芳基, 例如苯基。烯基可以作为侧基存在, 例如共聚物 (C) 可以是聚甲基乙烯基硅氧烷, 或者甲基乙烯基硅氧烷单元和二甲基硅氧烷单元的共聚物, 或者二乙烯基硅氧烷单元和二甲基硅氧烷单元的共聚物。选择性地或者另外地, 烯基可以作为末端基团存在, 例如存在于甲基乙烯基硅烷醇末端单元中。硅烷醇基团优选存在于末端单元例如二甲基硅烷醇或甲基乙烯基硅烷醇末端单元中。最优选地, 聚有机基硅氧烷 (C) 是在硅氧烷链的两个末

端都有末端硅烷醇基团的聚二有机基硅氧烷, 尽管一部分或全部聚有机基硅氧烷 (C) 可以具有一个硅烷醇末端基团和一个 Si- 烷氧基末端基团, 例如二甲基甲氧基甲硅烷基末端单元。聚有机基硅氧烷 (C) 可以由例如甲基乙烯基二甲氧基硅烷和二甲基二甲氧基硅烷在硅烷水解催化剂例如碱或酸的存在下反应而形成。

[0019] 与聚有机基硅氧烷 (C) 反应以形成固着性添加剂的可水解的硅烷 (D) 通常每个分子包含至少一个环氧基团。环氧基团可以作为例如缩水甘油基或 3,4- 环氧环己基存在。硅烷 (D) 可以为例如式 $(R^*)_e(R'')_fSi(OA)_{(4-e-f)}$, 其中 R^* 表示包含环氧基团的被取代的烷基, R'' 表示具有 1-6 个碳原子的烷基, 例如甲基或乙基, A 表示具有 1-4 个碳原子的烷基, 例如甲基或乙基, e 为 1、2 或 3, 最优选为 1, f 为 0、1 或 2, 最优选为 0 或 1。基团 R^* 可以是例如 3- 环氧丙氧丙基、缩水甘油基、5,6- 环氧己基、3,4- 环氧环己基、2-(3,4- 环氧环己基) 乙基、3-(3,4- 环氧环己基) 丙基或 3,4- 环氧环己基甲基。适合的可水解的硅烷 (D) 的实例包括 3- 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、3- 环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、甲基 (3- 环氧丙氧丙基) 二甲氧基硅烷、甲基 (3- 环氧丙氧丙基) 二乙氧基硅烷、2-(3,4- 环氧环己基) 乙基三甲氧基硅烷和 3-(3,4- 环氧环己基) 丙基三甲氧基硅烷。

[0020] 液体聚有机基硅氧烷 (C) 与可水解的硅烷 (D) 可以在高温和 / 或在硅烷醇缩合催化剂的存在下反应。催化剂可以是例如碱, 例如氢氧化钾、氢氧化钠、硅烷醇钾或磷腈碱, 或者可以是酸, 例如 HCl, 或者可以是钛酸酯或锡的有机化合物。反应温度优选为 50-150°C。如此制备的新的固着性添加剂通常在其分子中包含至少一个环氧基、至少一个烯基和至少一个烷氧基。

[0021] 液体聚有机基硅氧烷 (C) 与可水解的硅烷 (D) 优选以液体聚有机基硅氧烷 (C) 中的每个硅烷醇基计为 0.5-1.5 摩尔的硅烷 (D) 的比例反应。液体聚有机基硅氧烷 (C) 与可水解的硅烷 (D) 的重量比根据液体聚有机基硅氧烷 (C) 的链长度而改变, 但是通常为 25 : 75-95 : 5 的范围, 特别是 40 : 60-90 : 10 的范围。

[0022] 如果期望, 液体聚有机基硅氧烷 (C) 和可水解的硅烷 (D) 可以与二烷基二烷氧基硅烷 (例如, 二甲基二甲氧基硅烷) 和 / 或与烯基二烷氧基硅烷 (例如, 甲基乙烯基二甲氧基硅烷) 共同反应。这种二有机基二烷氧基硅烷作为液体聚有机基硅氧烷 (C) 的硅氧烷链的增链剂反应, 同时仍允许与环氧化物官能的可水解的硅烷 (D) 反应。

[0023] 液体聚有机基硅氧烷 (C) 与可水解的硅烷 (D) 之间的反应的程度优选为足以使至少 50%、优选至少 80% 可水解的环氧官能的硅烷 (D) 存在于作为反应产物的固着性添加剂中而不是作为未反应的硅烷存在。我们发现, 在用作固着性添加剂时, 反应产物具有与可水解的环氧官能的硅烷 (D) 相比更好的与硅氧烷防粘涂料的其它组分的相容性并且 (无论是否将 (D) 与另外的可水解的乙烯基硅烷或硅氧烷一起使用) 产生对聚合物薄膜基材的更坚固的固着性。可水解的环氧官能的硅烷 (D) 在硅氧烷防粘涂料组合物固化时具有一定的自缩合倾向, 形成与聚有机基硅氧烷 (A) 和交联剂 (B) 的固化产物相容性降低的硅氧烷树脂。

[0024] 我们认为, 衍生自液体聚有机基硅氧烷 (C) 的硅氧烷链的反应产物的存在导致更好的与硅氧烷防粘涂料的其它组分的相容性, 并且可以产生比可水解的环氧官能的硅烷 (D) 与乙烯基三烷氧基硅烷的反应产物更坚固的对聚合物薄膜基材的固着性。

[0025] 固着性添加剂优选以涂料中的硅氧烷含量的 0.1-20 重量% 存在于防粘涂料中, 例如为 0.5-5 或 10 重量%。

[0026] 防粘涂料组合物优选为基本上无溶剂的,但是可以选择性地为有机溶剂的溶液,例如在烃溶剂例如二甲苯或甲苯中的溶液,或 通过非离子型、阴离子型或阳离子型表面活性剂稳定化的水乳液。溶液或乳液可以具有例如 4-50 重量%的浓度。优选地,防粘涂料组合物在 25°C 的粘度为不低于 50mm²/s 并且不超过 10000mm²/s;更优选粘度为 50-1000mm²/s。

[0027] 组合物可以另外包含一种或多种固化抑制剂,用于防止在低于预定温度时发生涂料组合物的固化。固化抑制剂可以有效地延迟或防止硅氧烷组合物的室温固化,以便提供长的涂覆操作时间而不损害高温的固化速率。这种抑制剂经常用于通过氢化硅烷化固化的硅氧烷防粘涂料中并且可以用于本发明的组合物中,但在铂金属催化剂的较低水平时抑制剂可能不是必需的。抑制剂可以是已知用于或者可以用于抑制含铂族金属的催化剂的催化活性的任何物质。适合的抑制剂的实例包括烯属或芳族不饱和的酰胺、炔属化合物、甲硅烷基化的炔属化合物、烯属不饱和的异氰酸酯、烯属的硅氧烷、不饱和烃单酯和二酯、共轭的烯-炔、氢过氧化物、腈和二氮杂环丙烷。典型的抑制剂包括炔醇,例如 1-乙炔基-1-环己醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇、2-乙炔基-异丙醇、2-乙炔基-丁烷-2-醇、和 3,5-二甲基-1-己炔-3-醇;甲硅烷基化的炔醇,例如三甲基(3,5-二甲基-1-己炔-3-氧基)硅烷、二甲基-双-(3-甲基-1-丁炔-氧基)硅烷、甲基乙炔基双(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)硅烷和((1,1-二甲基-2-丙炔基)氧基)三甲基硅烷;不饱和的羧酸酯,例如马来酸二烯丙酯、马来酸二甲酯、富马酸二乙酯、富马酸二烯丙酯和双-2-甲氧基-1-甲基乙基马来酸酯、单辛基马来酸酯、单异辛基马来酸酯、单烯丙基马来酸酯、单甲基马来酸酯、单乙基富马酸酯、单烯丙基富马酸酯、2-甲氧基-1-甲基乙基马来酸酯;和富马酸酯/醇混合物,其中醇为例如苯甲醇或 1-辛醇和乙烯基环己基-1-醇;共轭的烯-炔,例如 2-异丁基-1-丁烯-3-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔、3-甲基-3-戊烯-1-炔、3-甲基-3-己烯-1-炔、1-乙炔基环己烯、3-乙基-3-丁烯-1-炔、和 3-苯基-3-丁烯-1-炔;乙烯基环硅氧烷,例如 1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷;上述的共轭烯-炔与乙烯基环硅氧烷的混合物。典型地,抑制剂为马来酸二烯丙酯、双-2-甲氧基-1-甲基乙基马来酸酯、1-乙炔基-1-环己醇和 3,5-二甲基-1-己炔-3-醇。如果使用,抑制剂可以防粘涂料组合物的 0.1-3 重量%的量使用。

[0028] 防粘涂料组合物可以包含剥离改性剂以便控制(增加)剥离力(防粘涂料与粘合剂标签之间的粘着力)的水平。可以通过调节改性剂的水平从优质(不含改性剂的)防粘涂料组合物配制具有所需剥离力的防粘涂料组合物。剥离改性剂通常作为单独的组分包,以便可以控制加入到防粘涂料组合物中的改性剂的量。剥离改性剂包装还可以包含(C)和(D)的固着性添加剂反应产物。可以使用任何适当的硅氧烷剥离改性剂。实例包括链烯基化的硅氧烷树脂、链烯基化的聚二有机基硅氧烷、包含 12-30 个碳原子的一种或多种伯烯烃、和/或包含至少 10 个碳原子的一种或多种支化烯烃。如果使用,剥离改性剂可以例如基于聚有机基硅氧烷(A)最多为 85 重量%、通常为 25-85 重量%的量使用。

[0029] 还可以被加入到本发明的防粘涂料组合物中的其它组分包括例如浴寿命延长剂例如醇,反应性的稀释剂,香料,防腐剂,和填料例如二氧化硅、石英或白垩。

[0030] 本发明的防粘涂料组合物优选不含填料,或者只含极少量的填料,典型地为组合物的 0-30 重量%。填料可能聚结或者以其它方式粘附于用于施用防粘涂料的涂布器设备。

它们可能妨碍防粘涂料以及最终标签的光学性能,例如透光性。填料可能对标签的粘附不利。

[0031] 本发明的防粘涂料组合物优选包含具有烯基的聚有机基硅氧烷 (A),具有有机基氢硅氧烷基团的交联剂 (B),用于 (A) 和 (B) 之间的氢化硅烷化反应的催化剂,和用于增强组合物对聚合物薄膜基材的粘合力的组合物,并且组合物的 0-30 重量%是由球状的熔融二氧化硅形成的,其特征在于,固着性添加剂是包含至少一个烯基和至少一个硅烷醇基团的液体聚有机基硅氧烷 (C) 与包含至少一个环氧基团的 (D) 的可水解的 (D) 的反应产物。优选地,组合物包含低于 25%、低于 10%、低于 5%、优选低于 1% 的球状的熔融二氧化硅。优选地,组合物不包含或者包含 低于 25%、低于 10%、低于 5%、优选低于 1% 的填料。

[0032] 本发明的防粘涂料组合物优选不含氟代有机基硅氧烷化合物。认为在固化过程中,由于其低表面张力,氟代化合物会迅速地迁移到涂料 / 基材的界面,例如 PET 薄膜 / 硅氧烷涂料界面,并且通过产生含氟的阻挡层来防止渗出。通过产生阻挡层,其阻止任何组分在界面发生反应,因此,如果将这种体系用作防粘涂料,则氟代化合物会在空气 / 硅氧烷界面牵引固着性添加剂 AA 而不是在 PET 薄膜 / 硅氧烷分界面处牵引固着性添加剂 AA。即使在其可以拖拉固着性添加剂到正确的界面的情况中,其在那里产生阻挡层,从而阻止 AA 与薄膜表面之间的进一步接触,阻碍了硅氧烷涂料粘合剂聚合物薄膜基材上。此外,氟代硅氧烷化合物通常是昂贵的。

[0033] 尽管本发明的防粘涂料组合物可以通过简单地将组分预混合在一起来制备,但是可能更希望将组合物制备为用于在将组合物作为涂料施用的时刻合并的单独的部分或包装。所述包装可以是例如:(i) 包括烯基硅氧烷 (A) 和抑制剂的第一部分,包括剥离改性剂和抑制剂的第二部分,包括催化剂的第三部分和包括交联剂 (B) 的第四部分;或者 (ii) 包括烯基硅氧烷 (A) 和催化剂的第一部分,包括剥离改性剂和催化剂的第二部分和包括交联剂 (B) 和抑制剂的第三部分。

[0034] 可以将固着性添加剂引入到这些包装的任何一个或多个中,或者可以作为单独的组分添加到涂料浴中。例如,可以将固着性添加剂与烯基硅氧烷 (A) 混合或者可以选择性地或另外地与剥离改性剂混合。

[0035] 本发明的防粘涂料组合物可以适用于任何基材,但是对于其中固着性是问题的基材特别有效,例如聚合物薄膜基材,例如聚酯,特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚乙烯、聚丙烯、或聚苯乙烯薄膜,包括定向的和双轴取向的薄膜,例如双轴取向的聚丙烯。防粘涂料组合物可以选择性地施用于其中固着性可能是问题的纸基材,包括塑料涂布的纸,例如涂布有聚乙烯的纸。

[0036] 在施加防粘涂料之前使聚合物薄膜基材暴露于电晕放电可能是优选的。尽管本发明的硅氧烷防粘涂料即使不经电晕放电处理仍具有改善的固着性,但是在某些情况中,如果在涂覆之前使薄膜经过电晕处理,则固着性可以得到进一步的改进。许多防粘涂料的用户想要能够涂覆任何聚酯薄膜。对于大多数聚酯薄膜,本发明的硅氧烷防粘涂料即使不经电晕放电仍具有优异的固着性。在某些情况中,电晕处理会进一步改善硅氧烷涂料对基材的固着性。使用本发明的固着性添加剂避免了在施加防粘涂料之前用底漆处理聚酯薄膜表面的需要。可以在例如即将涂覆薄膜之前进行电晕处理。可以引入电晕放电站作为薄膜涂覆装置的预处理。

[0037] 可以通过例如喷涂、刮刀涂布、浸涂、丝网印刷或借助涂布辊,例如,胶版网涂布机、吻涂机或蚀刻的圆筒涂布机,将防粘涂料施加到聚合物基材上。

[0038] 在施加之后,在 70-180°C、优选 100-160°C 的温度下使防粘涂料固化在聚合物薄膜上。新的固着性添加剂对于使涂层固化的温度没有影响。在涂布机生产条件下,可以在 120-150°C 空气温度在 1 秒-6 秒、优选 1.5 秒-3 秒的停留时间内实现固化。加热可以在烘箱(例如空气循环烘箱)或隧道式烘炉中进行,或者通过使涂覆的薄膜经过加热的圆筒的周围来进行。

[0039] 通过以下详述的实施例说明本发明,其中份和百分比都是以重量计,并且粘度是在 25°C 测量的。 实施例 1

[0040] 使 80 重量%的硅烷醇封端的甲基乙烯基硅氧烷二甲基硅氧烷共聚物(粘度为 20mm²/s,主要包括 α , ω -羟基封端的硅氧烷,含一些 α -羟基- ω -甲氧基封端的硅氧烷)与 20%的 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷在硅烷醇钾的存在下在 100°C 反应 1 小时,以生产在分子中包含至少一个环氧基团、至少一个烯基和至少一个烷氧基的反应产物(ARP)。来自环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷的环氧基团的至少 80%被引入到固着性添加剂反应产物中,所述反应产物还包含来自硅烷醇封端的聚硅氧烷的硅氧烷链。

[0041] 将 DP 为约 250 的混合的三甲基甲硅烷基、乙烯基二甲基甲硅烷基封端的聚(二甲基硅氧烷-硅酸酯)共聚物 QBP 与马来酸二烯丙酯(DAM)抑制剂和上述的 ARP 固着性添加剂混合。然后将得到的混合物与聚(甲基氢)硅氧烷交联剂(MHS)和氢化硅烷化催化剂(CAT)混合,所述氢化硅烷化催化剂是氯铂酸和二乙烯基四甲基二硅氧烷的反应产物(0.5% Pt)。

[0042] 通过刮刀涂布机将如此生产的防粘涂料组合物涂覆在未涂底漆的聚酯薄膜(以商标 TORAY TERPHANE 60.01 销售)上并在 140°C 烘箱固化 3 秒的停留时间,并且用乳液丙烯酸粘合剂层叠。在已经经过电晕放电处理(实施例 1A)和未经电晕放电处理(实施例 1B)的薄膜上进行涂覆实验。

[0043] 将层叠制品储存 47 周并且通过用手指在剥离涂膜上紧紧地摩擦 10 个来回来检验固着性,并且测定已经损坏或除去的涂料(如果有的话)。结果列在表 1 中,其中 NNN = 没有污迹,没有迁移,没有擦掉 VSRO = 很轻微的擦掉 SRO = 轻微的擦掉 RO = 擦掉 GRO = 大多数擦掉

[0044] 在比较例中,使用在实施例 1 中采用的 80%硅烷醇封端的甲基乙烯基硅氧烷二甲基硅氧烷共聚物和 20% 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷的冷的混合物(CBL)代替固着性添加剂 ARP,重复实施例 1。比较例的结果也显示在表 1 中。 表 1

	QBP	DAM	ARP	CBL	MHS	CAT	擦掉
实施例 1A	96.4	0.60	3		4.16	2.4	NNN
实施例 1B	96.4	0.60	3		4.16	2.4	NNN
比较例 A	96.4	0.60		3	4.16	2.4	RO
比较例 B	96.4	0.60		3	4.16	2.4	GRO

[0045] 实施例 2

[0046] 将 233g 粘度为 450mP. s 的三甲基甲硅烷基、乙烯基二甲基甲硅烷基封端的聚(二甲基硅氧烷-硅酸酯)共聚物与 10.8g 的聚(甲基氢)硅氧烷交联剂 MHS(SiH 与乙烯基的摩尔比为 3 : 1)、39.5g 作为剥离改性剂的包含 SiO_{4/2} 单元的乙烯基官能的硅氧烷树脂、

1.5g 马来酸二烯丙酯、7.1g 产生 120ppm 的铂水平的用于实施例 1 的催化剂 CAT 和 5.2g 的实施例 1 的固着性添加剂 ARP 混合。

[0047] 在混合之后,使用 3 辊反向凹版印刷涂布头以 18m/分钟将制备的防粘涂料涂覆在 30 微米的 'Toray Terphane 60.01' PET 薄膜上。使用 11KW 的热空气干燥烘箱将其在 140°C 固化 3 秒。使用刮棒涂布机将 BASF 出售的商标 V210 的丙烯酸乳液粘合剂涂覆在固化的硅氧烷防粘涂料上,然后在得自 Selecta 的静态烘箱中在 150°C 干燥 30 秒。在干燥之后,使用得自 Chem. Instruments 的热辊层压机将硅化的粘合剂涂覆的薄膜与以商标 'Jindal 400' 销售的 50 微米的 PET 层叠。将层叠的样品在 65°C /85% RH 的湿度室中老化。通过用手指摩擦硅氧烷来测量固着性。最初没有被擦掉,或者在储存 1、2、4、8、16 或 31 天之后没有被擦掉。 实施例 3-10 和比较例 C2A-C2D

[0048] 重复实施例 2,但是改变防粘涂料组合物中的固着性添加剂和 / 或催化剂的量、和 / 或通过改变交联剂 MHS 的量来改变 SiH/ 乙烯基比例、和 / 或改变在烘箱中的停留时间,如表 2 中所示。涂覆方法的变化在于将涂有防粘涂料的薄膜原地用 70 瓦 /m²/分钟的电晕放电处理,并且在实施例 3-10 和比较例 C2A-C2D 中固化温度都是 150°C。 表 2

实施例	固着性 添加剂%	停留时间 (s)	铂 ppm	SiH/SiVi
3	5	1, 6	120	2
C2A	0	2, 4	120	2
C2B	0	2, 4	80	4
4	2, 5	2	100	3
5	5	1, 6	80	4
6	2, 5	2	100	3
C2C	0	1, 6	120	4
7	2, 5	2	100	3
8	5	2, 4	80	2
9	5	2, 4	120	4
C2D	0	1, 6	80	2
10	2, 5	2	100	3

[0049] 通过在 0、2、5、7 和 14 天老化之后用手指摩擦每个薄膜来测量实施例 3-10 和比较例 C2-C5 的所有防粘涂料的固着性水平。结果表示在表 3 中。 表 3

实施例	在 65°C/85%RH 条件下的天数				
	0	2	5	7	14
3	SRO	NNN	VSRO	NNN	VSRO
C2A	VSRO0	GRO	GRO	GRO	GRO
C2B	NNN	GRO	GRO	GRO	GRO
4	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN
5	SRO	SRO	VSRO	NNN	NNN
6	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN
C2C	NNN	GRO	GRO	GRO	GRO
7	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN
8	SRO	VSRO	VSRO	NNN	NNN
9	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN
C2D	NNN	GRO	GRO	GRO	GRO
10	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN

[0050] 表 3 表明,在配制剂中不含固着性添加剂时,固着性水平 迅速降低。包含固着性添加剂的所有实验都表现出随时间稳定的固着性。固着性添加剂的影响遮蔽了 SiH/SiVi 比例和铂催化剂水平的影响。 比较例 C3-C10

[0051] 使用混合物 CBL 代替用于实施例 3-10 的固着性添加剂 ARP 来重复实施例 3-10。结果表示在表 4 中。

实施例	在 65°C/85%RH 条件下的天数					
	0	1	4	6	12	30
C3	NNN	VSRO	VSRO	NNN	VSRO	VSRO
C4	VSRO	NNN	NNN	NNN	VSRO	RO
C5	NNN	VSRO	GRO	GRO	GRO	GRO
C6	NNN	NNN	NNN	GRO	GRO	GRO
C7	VSRO	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN
C8	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN
C9	NNN	GRO	GRO	GRO	GRO	GRO
C10	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN

表 4

[0052] 表 4 表明,在将硅烷醇封端的甲基乙烯基硅氧烷二甲基硅氧烷共聚物和环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷的冷的混合物用作固着性添加剂时,固着性的稳定性取决于包括 SiH/SiVi 比例、铂催化剂水平和在固化烘箱中的停留时间在内的几个因素。一些配制剂即使具有高水平的混合物 CBL 仍没有表现出稳定的固着性。将实施例 3-10 与比较例 3-10 进行对比,混合物 CBL 不如反应产物固着性添加剂 ARP 那样坚固地保持高水平的老化固着性,而与 SiH/SiVi 比例、铂催化剂浓度和固化温度 / 时间无关。 实施例 11

[0053] 将 96.4 重量%的实施例 1 的三甲基甲硅烷基、乙烯基二甲基甲硅烷基封端的聚(二甲基硅氧烷-硅酸酯)共聚物 QBP 与 0.6%乙炔基环己醇抑制剂和 3%的实施例 1 的固着性添加剂 ARP 混合。将得到的混合物与足以得到 2.6 : 1 的 SiH/Vi 比例的聚(甲基氢)硅氧烷交联剂 MHS 和足以得到 120ppm 铂的催化剂 CAT 混合。

[0054] 在混合之后,使用 3 辊反向凹版印刷涂布头以 18m/分钟将制备的防粘涂料涂覆在 30 微米的‘Jindal’PET 薄膜上。将其在 150°C 固化 30 秒。在固化之后,将涂覆的薄膜的一小部分用甲基异丁基酮溶剂处理并且测量溶解的涂层的量(可提取的%)。结果表示以下在表 5 中。

[0055] 使用刮棒涂布机将 BASF V210 的丙烯酸乳液粘合剂涂覆在固化的硅氧烷防粘涂料上,然后在静态烘箱中在 150°C 干燥 30 秒。在干燥之后,使用热辊层压机将硅化的粘合剂涂覆的薄膜与 50 微米的 Mark ‘Jindal 400’ PET 层叠。将两个层叠的样品在 50°C /70% RH 的湿度室中老化 20 天,然后在 65°C /85% RH 老化 14 天。此后,通过用手指摩擦硅氧烷测量固着性。结果表示在表 5 中,使用了与实施例 1 相同的评价体系。实施例 12

[0056] 使 80 重量%的硅烷醇封端的甲基乙烯基硅氧烷二甲基硅氧烷共聚物(粘度为 20 厘沱,包括 α , ω -羟基封端的硅氧烷和 α -羟基- ω -甲氧基封端的硅氧烷)与 20%甲基(3-环氧丙氧丙基)二乙氧基硅烷在硅烷醇钾的存在下在 100°C 反应 1 小时,以生产在分子中包含至少一个环氧基团、至少一个烯基和至少一个烷氧基的反应产物 ARP2。

[0057] 使用 ARP2 作为固着性添加剂代替 ARP,如实施例 11 所述制备防粘涂料组合物。比较例 C12

[0058] 如实施例 11 所述制备防粘涂料组合物,使用重量比例为 80 : 20 的实施例 12 的硅烷醇封端的甲基乙烯基硅氧烷二甲基硅氧烷共聚物和甲基(3-环氧丙氧丙基)二乙氧基硅烷的冷的混合物作为固着性添加剂代替 ARP。 实施例 13

[0059] 将 50 重量%的硅烷醇封端的甲基乙烯基硅氧烷二甲基硅氧烷共聚物(粘度为 20mm²/s,包括 α , ω -羟基封端的硅氧烷和 α -羟基- ω -甲氧基封端的硅氧烷)与 50% β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷在硅烷醇钾的存在下在 100°C 反应 1 小时,以生产在分子中包含至少一个环氧基团、至少一个烯基和至少一个烷氧基的反应产物 ARP3。

[0060] 使用 ARP3 作为固着性添加剂代替 ARP,如实施例 11 所述制备防粘涂料组合物。比较例 C13

[0061] 如实施例 11 所述制备防粘涂料组合物,使用重量比例为 50 : 50 的实施例 13 的硅烷醇封端的甲基乙烯基硅氧烷二甲基硅氧烷共聚物和 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷的冷的混合物作为固着性添加剂代替 ARP。 实施例 14

[0062] 使 45.5 重量%的硅烷醇封端的甲基乙烯基硅氧烷二甲基硅氧烷共聚物(粘度为 20mm²/s,包括 α , ω -羟基封端的硅氧烷和 α -羟基- ω -甲氧基封端的硅氧烷)与 45.5%的 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷和 9%的甲基乙烯基二甲氧基硅烷在硅烷醇钾的存在下在 100°C 反应 1 小时,以生产在分子中包含至少一个环氧基团、至少一个烯基和至少一个烷氧基的反应产物 ARP4。

[0063] 使用 ARP4 作为固着性添加剂代替 ARP,如实施例 11 所述制备防粘涂料组合物。

[0064] 如实施例 11 所述将实施例 12-14 和比较例 12 和 13 的防粘涂料组合物涂覆在 PET 薄膜上、固化并且检验可提取物。结果表示在以下表 5 中。如实施例 11 中所述将涂覆的薄

膜层叠并且老化和检验,这些结果也表示在表 5 中。 表 5

实施例编号	可提取物%	固着性试验结果
11	3.2	NNN
11	2.9	NNN
C12	2.6	GRO
C12	1.2	GRO
12	3.3	NNN
12	3.3	NNN
C13	2.9	GRO
C13	3.4	GRO
13	0.5	NNN
13	1.0	NNN
14	0.7	NNN
14	4.1	NNN