



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108699249 B

(45) 授权公告日 2021. 01. 12

(21) 申请号 201780013311.3	(72) 发明人 保罗·E·洪帕尔 奥德蕾·A·舍曼
(22) 申请日 2017.02.23	
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 108699249 A	(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
(43) 申请公布日 2018.10.23	代理人 高钊 李小山
(30) 优先权数据 62/299,221 2016.02.24 US	(51) Int.Cl. C08G 77/54 (2006.01) C08G 77/455 (2006.01) C09J 183/14 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2018.08.24	(56) 对比文件 CN 101959987 A, 2011.01.26 CN 101346448 A, 2009.01.14 US 7883652 B2, 2011.02.08
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/US2017/019014 2017.02.23	审查员 孙兴春
(87) PCT国际申请的公布数据 W02017/147229 EN 2017.08.31	
(73) 专利权人 3M创新有限公司 地址 美国明尼苏达州	权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

用紫外光对硅氧烷聚乙二酰胺共聚物进行改性

(57) 摘要

本发明提出了对聚合物组合物进行改性的方法,所述方法包括使聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射以实现所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的至少一部分的解聚合。所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物可包含附加组分,并且所述改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物可被包含到制品中。

1. 一种对聚合物组合物进行改性的方法,包括:
提供包含聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的聚合物组合物;以及
使所述聚合物组合物暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射以实现所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的至少一部分的解聚合。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合物组合物包括至少一个聚合物层。
3. 根据权利要求2所述的方法,还包括基材,其中所述聚合物层设置在基材上。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述至少一个聚合物层包含压敏粘合剂。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂层的至少一部分的解聚合致使所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的所述一部分变成非压敏的。
6. 根据权利要求3所述的方法,其中所述聚合物层包括剥离层。
7. 根据权利要求3所述的方法,其中所述聚合物层包括聚合物涂层。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述聚合物涂层还包含至少一种选自下列的添加剂:增粘树脂、增塑树脂、微米颗粒、纳米颗粒、颜料、染料、热传递颗粒、磁传递颗粒、稳定剂或它们的组合。
9. 根据权利要求3所述的方法,其中包含所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的所述聚合物层包括非粘性交联聚合物层,并且所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的至少一部分的解聚合致使所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的所述一部分变成粘合剂。
10. 根据权利要求2所述的方法,其中使所述聚合物层暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射以实现所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的至少一部分的解聚合包括选择性暴露所述聚合物层的离散部分。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合物组合物包括复合组合物,所述复合组合物包含所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物和至少一种其它聚合物材料。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合物组合物包括独立式三维制品。
13. 一种改性的聚合物组合物,包含:
下列的反应产物:
聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物;以及
处于或低于B光谱范围的UV辐射。
14. 根据权利要求13所述的组合物,其中所述反应产物包含在暴露于处于或低于所述B光谱范围的UV辐射之前未存在于所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物中的硅醇官能团。
15. 一种包含改性的聚合物组合物的制品,其中所述改性的聚合物组合物包含:
下列的反应产物:
聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物;以及
处于或低于B光谱范围的UV辐射,其中所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物通过解聚合而改性。
16. 根据权利要求15所述的制品,其中所述制品还包含至少一种附加组分以形成多组分制品、复合制品或它们的组合。

17. 根据权利要求16所述的制品, 其中所述制品包括多组分制品, 所述多组分制品包含:

第一基材, 所述第一基材具有第一主表面和第二主表面; 以及

改性的聚合物层, 所述改性的聚合物层设置在所述第一基材的第一主表面上, 其中所述改性的聚合物层包含所述改性的聚合物组合物。

18. 根据权利要求17所述的制品, 还包含具有第一主表面和第二主表面的第二基材, 其中所述第二基材的第二主表面与改性的聚合物层接触。

19. 根据权利要求18所述的制品, 其中直到对所述聚合物层进行改性之后, 所述第一基材才能够从所述改性的聚合物层移除。

20. 根据权利要求16所述的制品, 其中所述制品包括复合制品, 所述复合制品包含:

所述改性的聚合物组合物; 以及

至少一种附加的共聚物,

其中所述改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物至少部分地通过暴露于处于或低于所述B光谱范围的UV辐射而解聚合。

21. 根据权利要求20所述的制品, 其中所述改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物能够至少部分地从所述复合制品移除。

22. 根据权利要求20所述的制品, 其中所述复合制品为独立式三维制品。

用紫外光对硅氧烷聚乙二酰胺共聚物进行改性

技术领域

[0001] 本发明公开了用紫外光对聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物进行改性的方法以及使用此类改性的共聚物制备的制品。

背景技术

[0002] 硅氧烷聚合物具有多种独特的特性,这些特性主要源自硅氧烷键的物理和化学特性。这些特性包括低玻璃化转变温度、热稳定性和氧化稳定性、抗紫外线辐射、低表面能和疏水性、对许多气体的高度可渗透性以及生物相容性。然而,硅氧烷聚合物通常缺乏抗拉强度。

[0003] 可以通过形成嵌段共聚物而使得硅氧烷聚合物的低拉伸强度得到改善。一些嵌段共聚物包含“软”硅氧烷聚合嵌段或链段,以及任意多种类的“硬”嵌段或链段。聚二有机硅氧烷-聚酰胺和聚二有机硅氧聚脲为示例性的嵌段共聚物。

[0004] 聚二有机硅氧烷-聚酰胺可通过氨基封端的有机硅与短链二羧酸的缩合反应来制备。另选地,这些共聚物可通过羧基封端的有机硅与短链二胺的缩合反应来制备。由于聚二有机硅氧烷(如聚二甲基硅氧烷)和聚酰胺通常具有显著不同的溶解度参数,因此难以获得可产生高聚合度的制备硅氧烷基聚酰胺的反应条件,尤其是在与较大的聚有机硅氧烷链段同系物发生反应时更是如此。许多已知的硅氧烷基聚酰胺共聚物包含相对较短的聚二有机硅氧烷链段(如聚二甲基硅氧烷链段),例如具有不超过约30个二有机硅氧烷基(如二甲基硅氧烷基)单元的链段,或者聚二有机硅氧烷链段在所述共聚物中的量较少。也就是说,所得共聚物中聚二有机硅氧烷(如聚二甲基硅氧烷)软链段的比率(即按重量计的量)往往较低。

[0005] 聚二有机硅氧烷-聚脲是另一种类型的嵌段共聚物。虽然这些嵌段共聚物具有许多理想的特性,但是它们中的一些共聚物往往在经受高温(诸如250℃或更高的温度)时发生降解。

发明内容

[0006] 本文公开了用紫外光对聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物进行改性的方法、改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物、以及使用此类改性的共聚物制备的制品。

[0007] 本发明公开了对聚合物组合物进行改性的方法,该方法包括提供包含聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的聚合物组合物,以及使该聚合物组合物暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射以实现聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的至少一部分的解聚合。

[0008] 本发明还公开了改性的聚合物组合物,其包含聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物以及处于或低于B光谱范围的UV辐射的反应产物。

[0009] 另外,本发明公开了包含改性的聚合物组合物的制品,该改性聚合物组合物包含聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物以及处于或低于B光谱范围的UV辐射的反应产物,其中聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物通过解聚合而改性。该制品可仅包含改性的聚二有机

硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物,或者该制品还可包含其它组分,例如基材、与改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物共混的试剂等。

具体实施方式

[0010] 聚合物材料在现代工业中已变得普遍,并且在各种各样的产品和应用中具有广泛的用途。聚合物所存在的一个问题是一旦形成,可能就很难对聚合物进行改性。在期望或需要环境稳定性的情况下,这可能是一个良好、必要的特征,但在其它情况下,它可能是明显的缺点。举例来说,如果制备膜、片材、部件或其它聚合物制品后发现它在某种程度上有缺陷,则通常只能丢弃该制品。一些类型的材料(例如热塑性材料)可再次受热并重新成型,但其它类型的材料(例如交联材料和弹性体材料)通常不能再次受热并重新成型。

[0011] 除了重新加工有缺陷的聚合物材料之外,还存在许多期望在聚合物成型之后能够容易地对该聚合物进行改性的其它应用。举例来说,在粘合剂领域,存在许多期望“关闭”粘合剂的粘附特性以允许拆开粘合剂制品的应用。许多示例为标签和图形制品,人们希望制品牢固地粘附以便不会脱落或受到损坏,但当人们希望移除它们时,理想的是能够使粘合剂失效,使得标签或图形制品可容易地被移除。

[0012] 已发现广泛用途的一类聚合物材料为硅氧烷聚合物。硅氧烷聚合物的另一个术语是有机硅,并且这两个术语在本公开中可互换使用。

[0013] 硅氧烷聚合物具有多种独特的特性,这些特性主要源自硅氧烷键的物理和化学特性。这些特性包括低玻璃化转变温度、热稳定性和氧化稳定性、抗紫外线辐射、低表面能和疏水性、对许多气体的高度可渗透性以及生物相容性。然而,硅氧烷聚合物通常缺乏抗拉强度。

[0014] 可以通过形成嵌段共聚物而使得硅氧烷聚合物的低拉伸强度得到改善。一些嵌段共聚物包含“软”硅氧烷聚合嵌段或链段,以及任意多种类的“硬”嵌段或链段。聚二有机硅氧烷-聚酰胺和聚二有机硅氧聚脲为示例性的嵌段共聚物。

[0015] 最近开发了一类新型硅氧烷聚合物—聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺。这些材料保留了硅氧烷聚合物的许多期望的特征,并增加了额外有益效果即乙二酰胺键具有非常高的热稳定性。这种增强的热稳定性允许例如聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物在较高温度下进行热处理而不发生降解,从而允许这些聚合物在高于以前类型的硅氧烷聚合物的温度下挤出。

[0016] 虽然聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺聚合物具有高热稳定性和环境稳定性,但已发现,处于或低于B光谱范围的波长下,乙二酰胺键吸收紫外线辐射。在吸收UV辐射后,乙二酰胺键断裂,导致聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺聚合物解聚合。这成为一种对聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺聚合物进行改性的方法。这种改性可选择性地进行,即通过对聚合物的仅一部分或对整个聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺聚合物的大部分进行改性。另外,由于许多材料不吸收处于或低于B光谱范围的波长下的紫外线辐射,因此只有对聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺聚合物进行改性后,含有聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺聚合物的复合制品才可被改性。本发明公开了对聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺聚合物进行改性的方法、改性的聚合物组合物以及含有改性的聚合物组合物的制品。

[0017] 术语“一个”、“一种”和“该”可互换地使用,“至少一个(种)”是指一个(种)或多个

(种)所述要素。

[0018] 术语“烯基”是指为烯烃基团的一价基团,该烯烃是具有至少一个碳-碳双键的烃。烯基可为直链的、支链的、环状的或它们的组合,并且通常包含2至20个碳原子。在一些实施方案中,烯基包含2至18个、2至12个、2至10个、4至10个、4至8个、2至8个、2至6个或2至4个碳原子。示例性的烯基基团包括乙烯基、正丙烯基和正丁烯基。

[0019] 术语“烷基”是指为烷烃基团的一价基团,该烷烃为饱和烃。烷基可为直链的、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。在一些实施方案中,烷基基团包含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。烷基基团的示例包括但不限于甲基、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。

[0020] 术语“亚烷基”是指为烷烃基团的二价或更高价基团。亚烷基可为直链的、支链的、环状的或它们的组合。亚烷基常常具有1至20个碳原子。在一些实施方案中,亚烷基包含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。亚烷基的基团中心可在相同碳原子(即烷叉基)或不同碳原子上。

[0021] 术语“烷氧基”是指具有式-OR的一价基团,其中R为烷基基团。

[0022] 术语“烷氧基羰基”是指具有式-(CO)OR的一价基团,其中R为烷基基团,并且(CO)表示碳以双键与氧相连的羰基基团。

[0023] 术语“芳烷基”是指具有式-R^a-Ar的一价基团,其中R^a为亚烷基,并且Ar为芳基基团。也就是说,芳烷基是被芳基取代的烷基。

[0024] 术语“亚芳烷基”是指具有式-R^a-Ar^a-的二价或更高价基团,其中R^a为亚烷基,并且Ar^a为亚芳基(即,亚烷基键合到亚芳基)。

[0025] 术语“芳基”是指为芳族和碳环的一价基团。芳基可具有与芳族环相连或稠合的一至五个环。其它环结构可为芳族的、非芳族的或它们的组合。芳基基团的示例包括但不限于苯基、联苯基、三联苯基、蒽基(anthryl)、萘基、茈基、蒽醌基、菲基、蒽基(anthracenyl)、苝基、花基和芴基。

[0026] 术语“亚芳基”是指碳环和芳族的二价基团或更高价基团。该基团具有相连、稠合或它们的组合的一至五个环。其它环可为芳族的、非芳族的或它们的组合。在一些实施方案中,亚芳基基团具有至多5个环、至多4个环、至多3个环、至多2个环或一个芳环。例如,亚芳基基团可为亚苯基。

[0027] 术语“芳氧基”指具有式-OAr的一价基团,其中Ar为芳基基团。

[0028] 术语“羰基”是指具有式-(CO)-的二价基团,其中碳原子以双键与氧原子相连。

[0029] 术语“卤素”是指氟、氯、溴或碘。

[0030] 术语“卤代烷基”是指具有至少一个被卤素替代的氢原子的烷基。一些卤代烷基基团为氟烷基基团、氯烷基基团或溴烷基基团。

[0031] 术语“亚杂烷基”是指包含至少两个通过硫基、氧基或-NR-连接的亚烷基基团的二价基团或更高价基团,其中R为烷基。亚杂烷基可为直链的、支链的、环状的或它们的组合,并且可包含至多60个碳原子和至多15个杂原子。在一些实施方案中,亚杂烷基包含至多50个碳原子、至多40个碳原子、至多30个碳原子、至多20个碳原子或至多10个碳原子。一些杂亚烷基为聚氧化亚烷基,其中杂原子为氧。

[0032] 术语“乙二酰基”是指具有式-(CO)-(CO)-的二价基团,其中每个(CO)表示羰基基团。

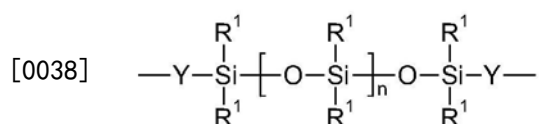
[0033] 术语“乙二酰基氨基”和“氨基乙二酰基”可互换使用,是指具有式-(CO)-(CO)-NH-的二价基团,其中每个(CO)表示羰基。

[0034] 术语“氨基乙二酰基氨基”指具有式-NH-(CO)-(CO)-NR^d-的二价基团,其中每个(CO)表示羰基基团,并且R^d为氢、烷基,或者与它们共同连接的氮一起为杂环基团的一部分。在大多数实施方案中,R^d为氢或烷基。在许多实施方案中,R^d为氢。

[0035] 术语“聚合物”和“聚合物材料”是指由一种单体诸如均聚物制得的材料,或是指由两种或更多种单体诸如共聚物、三元共聚物等制得的材料,或该两者。同样,术语“聚合”是指制造聚合物材料的工艺,聚合物材料可为均聚物、共聚物、三元共聚物等。术语“共聚物”和“共聚材料”是指由至少两种单体制得的聚合物材料。

[0036] 如上所述,术语“硅氧烷”和“有机硅”可互换使用,并且是指包含硅氧烷单元的聚合物或聚合物前体。硅氧烷单元是指二烷基或二芳基硅氧烷(-SiR₂O-)重复单元。

[0037] 术语“聚二有机硅氧烷”是指下式的二价链段:



[0039] 其中每个R¹独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基,或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基;每个Y独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合;并且下标n独立地为0至1500的整数。

[0040] 术语“室温”和“环境温度”互换使用,意指20℃至25℃范围内的温度。

[0041] 术语“T_g”和“玻璃化转变温度”可互换使用。如果测量,除非另外指明,否则T_g值通过差示扫描量热仪(DSC)以10℃/分钟的扫描速率测定。通常,不测量共聚物的T_g值,但是使用熟知的Fox公式,使用由单体供应商提供的单体T_g值来计算,如本领域技术人员非常理解的。

[0042] 如本文所用,术语“粘合剂”是指可用于将两个粘附体粘附在一起的聚合物组合物。粘合剂的示例为热活化粘合剂和压敏粘合剂。

[0043] 热活化粘合剂在室温下不发粘,但在高温下变得发粘并能够粘结到基底。这些粘合剂通常具有高于室温的玻璃化转变温度(T_g)或熔点(T_m)。当温度升高高于T_g或T_m时,储能模量通常会降低并且粘合剂变得发粘。

[0044] 本领域的普通技术人员熟知压敏粘合剂组合物在室温下具有以下特性:(1)强力且持久的粘着性、(2)在不超过指尖的压力下即可粘结、(3)能够充分地粘着于粘附体,以及(4)足够的内聚强度,可从粘附体干净地移除。已发现很好地用作压敏粘合剂的材料为经设计和配制而表现出所需粘弹性,从而使得粘着性、剥离附着力和剪切保持力达到所需平衡的聚合物。获得特性的适当平衡不是简单的方法。

[0045] 除非另外指明,否则说明书和权利要求书中所使用的表达特征尺寸、量和物理特性的所有数在所有情况下均应理解成由术语“约”修饰。因此,除非有相反的指示,所给出的数字都是近似值,可以取决于期望的性质利用本文所公开的教导内容而变化。

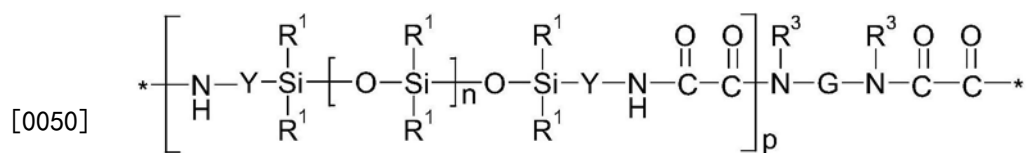
[0046] 本文公开了对聚合物组合物进行改性的方法。这些方法包括提供包含聚二有机硅

氧烷-聚乙二酰胺共聚物的聚合物组合物,并且在环境条件下使聚合物层暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射以实现聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的至少一部分的解聚合。

[0047] 聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺聚合物组合物可为层的形式,或者它可为三维结构的形式。聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺聚合物组合物可为单独的聚合物组合物,或者聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺聚合物组合物可为复合组合物的一部分。举例来说,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物可以是制品的一部分,该制品可包括多个基材、表面,并且可包含聚合物材料和非聚合物材料。

[0048] 在一些实施方案中,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物是(AB)_n型聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺嵌段共聚物,是(a)含有伯氨基或仲氨基的二胺与(b)含有至少一个聚二有机硅氧烷链段和至少两个乙二酰基氨基基团的前体的缩合反应产物。所述共聚物具有聚硅氧烷的许多理想特性,诸如低玻璃化转变温度、热稳定性和氧化稳定性、抗高于B光谱范围的紫外线辐射、低表面能和疏水性以及对多种气体的高渗透性。另外,与聚硅氧烷相比,所述共聚物可具有改进的机械强度和弹性体特性。所述共聚物中至少有一些是光学透明的,具有低折射率,或者既是光学透明的又具有低折射率。

[0049] 在一些实施方案中,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺嵌段共聚物为包含至少两个下式I的重复单元的线型共聚物:



式 I

[0051] 在该式中,每个R¹独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基,或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基。每个Y独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合。下标n独立地为0至1500的整数,并且下标p为1至10的整数。在这种情况下基团G为二价基团,其为等于式R³HN-G-NHR³的二胺减去-NHR³基团而得到的残基单元。基团R³为氢或烷基(例如,具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子的烷基)或R³与G以及它们共同连接的氮一起形成杂环基团(例如,如果R³HN-G-NHR³为哌嗪等)。每个星号(*)指示所述共聚物中重复单元与另一基团(例如式I的另一重复单元)的连接位点。

[0052] 适合于式I中的R¹的烷基基团通常具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子。示例性烷基基团包括但不限于甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基和异丁基。适用于R¹的卤代烷基基团常常只有对应烷基基团的氢原子的一部分被卤素替代。示例性卤代烷基基团包括具有1至3个卤素原子和3至10个碳原子的氯代烷基基团和氟代烷基基团。适用于R¹的烯基基团常常具有2至10个碳原子。示例性烯基基团常常具有2至8个、2至6个或2至4个碳原子诸如乙烯基、正丙烯基和正丁烯基。适用于R¹的芳基基团常常具有6至12个碳原子。苯基为示例性芳基基团。芳基基团可为未取代的或被烷基(例如,具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基)、烷氧基(例如,具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷氧基)或卤素(例如,氯、溴或氟)取代。适用于R¹的芳烷基基团通常含有具有1至10个碳原子的亚烷基基团和具有6至12个碳原子的芳基基团。在一些示例性芳烷基基团中,芳基基团为苯基,并且亚烷基基团具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子(即芳烷基的

结构为亚烷基-苯基,其中亚烷基键合到苯基基团)。

[0053] 在具有式I的一些重复单元中,至少50%的 R^1 基团为甲基。例如,至少60%、至少70%、至少80%、至少90%、至少95%、至少98%或至少99%的 R^1 基团可为甲基。其余的 R^1 基团可选自具有至少两个碳原子的烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或者被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基。

[0054] 式I中的每个Y独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合。合适的亚烷基基团通常具有至多10个碳原子、至多8个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子。示例性亚烷基基团包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等等。适宜的亚芳烷基基团通常包含与具有1至10个碳原子的亚烷基基团键合的具有6至12个碳原子的亚芳基基团。在一些示例性亚芳烷基基团中,亚芳基部分为亚苯基。即,二价亚芳烷基基团为亚苯基-亚烷基,其中亚苯基键合到具有1至10个、1至8个、1至6个或1至4个碳原子的亚烷基。如本文中相对于基团Y所用的“它们的组合”是指选自亚烷基基团和亚芳烷基基团的两个或更多个基团的组合。组合可以是例如键合到单个亚烷基的单个亚芳烷基(例如亚烷基-亚芳基-亚烷基)。在一个示例性亚烷基-亚芳基-亚烷基组合中,亚芳基为亚苯基,并且每个亚烷基具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子。

[0055] 式I中的每个下标n独立地为0至1500的整数。例如,下标n可以是至多1000,至多500,至多400,至多300,至多200,至多100,至多80,至多60,至多40,至多20,或至多10的整数。n的值常常为至少1、至少2、至少3、至少5、至少10、至少20或至少40。例如,下标n可以在40至1500、0至1000、40至1000、0至500、1至500、40至500、1至400、1至300、1至200、1至100、1至80、1至40或1至20的范围内。

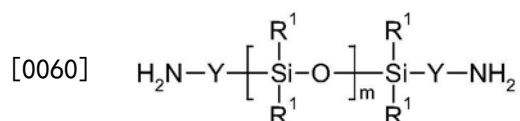
[0056] 下标p为1至10的整数。例如,p的值常常为至多9、至多8、至多7、至多6、至多5、至多4、至多3或至多2的整数。p的值可以在1至8、1至6、或1至4的范围内。

[0057] 式I中的基团G为残基单元,该残基单元等于式 $R^3HN-G-NHR^3$ 的二胺化合物减去两个氨基基团(即, $-NHR^3$ 基团)。二胺可具有伯氨基或仲氨基基团。基团 R^3 为氢或烷基(例如,具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子的烷基)或 R^3 与G以及它们共同连接的氮一起形成杂环基团(例如, $R^3HN-G-NHR^3$ 为哌嗪)。在大多数实施方案中, R^3 为氢或烷基。在许多实施方案中,二胺的两个氨基基团都是伯氨基基团(即, R^3 基团均为氢),并且二胺具有式 $H_2N-G-NH_2$ 。

[0058] 在一些实施方案中,G为亚烷基、亚杂烷基、聚二有机硅氧烷、亚芳基、亚芳烷基或者它们的组合。合适的亚烷基常常具有2至10个、2至6个或2至4个碳原子。示例性亚烷基基团包括亚乙基、亚丙基、亚丁基等等。合适的亚杂烷基常常为聚氧化亚烷基,诸如具有至少2个亚乙基单元的聚氧化亚乙基、具有至少2个亚丙基单元的聚氧化亚丙基或它们的共聚物。合适的聚二有机硅氧烷包括减去两个氨基基团的下述聚二有机硅氧烷二胺。示例性聚二有机硅氧烷包括但不限于具有亚烷基Y基团的聚二甲基硅氧烷。合适的亚芳烷基基团通常包含键合到具有1至10个碳原子的亚烷基基团的具有6至12个碳原子的亚芳基基团。一些示例性亚芳烷基基团为亚苯基-亚烷基,其中亚苯基键合到具有1至10个碳原子、1至8个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的亚烷基。如本文中相对于基团G所用的“它们的组合”是指选自亚烷基、亚杂烷基、聚二有机硅氧烷、亚芳基和亚芳烷基的两个或更多个基团的组合。组合可为例如键合到亚烷基的亚芳烷基(例如亚烷基-亚芳基-亚烷基)。在一个示例性亚烷基-亚芳基-亚烷基组合中,亚芳基为亚苯基,并且每个亚烷基具有1至10个、1至6个或1至4

个碳原子。

[0059] 在一些具体实施方案中,G为由下式的聚二有机硅氧烷二胺制备的聚二有机硅氧烷:



[0061] 其中基团 R^1 和Y与上述相同,并且下标m为大于1的整数,其中G为二胺减去两个 $-\text{NH}_2$ 基团。示例性聚二有机硅氧烷包括但不限于具有亚烷基Y基团的聚二甲基硅氧烷。

[0062] 聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺往往不含具有式 $-\text{R}^a-(\text{CO})-\text{NH}-$ 的基团,其中 R^a 为亚烷基。沿共聚物材料的主链的所有羰基亚氨基基团都为乙二酰基氨基基团(即 $-(\text{CO})-(\text{CO})-\text{NH}-$ 基团)的一部分。即,沿共聚材料的主链的任何羰基基团与另一个羰基基团键合,并且为乙二酰基基团的一部分。更具体地,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺具有多个氨基乙二酰基氨基基团。

[0063] 聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺为线型嵌段共聚物,并且可以是弹性体材料。与许多大致被配制为脆性固体或硬质塑料的已知聚二有机硅氧烷-聚酰胺不同,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺可被配制成基于共聚物的重量包含大于50重量%的聚二有机硅氧烷链段。聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺中二有机硅氧烷的重量百分比可通过使用较高分子量的聚二有机硅氧烷链段来增加,以在聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺中提供大于60重量%、大于70重量%、大于80重量%、大于90重量%、大于95重量%或大于98重量%的聚二有机硅氧烷链段。可使用较高量的聚二有机硅氧烷来制备模量较低同时保持适当强度的弹性体材料。

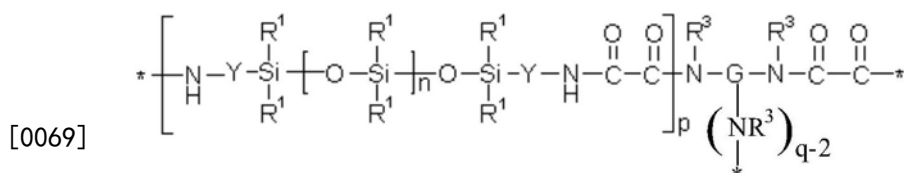
[0064] 聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺中的一些可被加热至最高200℃、最高225℃、最高250℃、最高275℃或最高300℃的温度而没有发生显著的材料降解。例如,当在空气存在下于热重分析仪中加热时,聚合物在20℃至约350℃范围内以50℃每分钟的速率扫描时通常具有小于10重量%的损失。另外,所述共聚物常常可在空气中在诸如250℃的温度下加热1小时而没有发生明显的降解,如通过冷却时没有可检测的机械强度损失所确定的。

[0065] 式I的共聚材料可以是光学透明的。本文所用的术语“光学透明”是指对人眼透明的材料。通常,光学透明的共聚材料具有至少约90%的光透射率,小于约2%的雾度,和在400至700nm波长范围内小于约1%的不透明度。可利用例如ASTM-D 1003-95的方法确定透光率和雾度这两者。

[0066] 另外,式I的共聚材料可具有低折射率。如本文所用,术语“折射率”是指材料(如共聚材料)的绝对折射率,并且是自由空间中电磁辐射速度与所关注材料中电磁辐射速度的比率。电磁辐射为白光。可使用商购获自例如美国宾夕法尼亚州匹兹堡的赛默飞仪器公司(Fisher Instruments of Pittsburgh,PA)的Abbe折射计来测量折射率。折射率的测量在某种程度上取决于所用的具体折射计。共聚材料通常具有在约1.41至约1.50范围内的折射率。

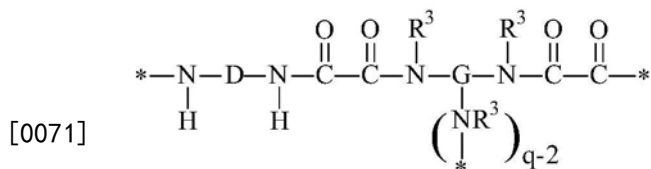
[0067] 此类共聚物的制备在例如美国专利7,501,184、7,883,652、8,586,668、8,853,323和9,206,290中有所描述。

[0068] 在本公开的其它实施方案中,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺嵌段共聚物为包含至少一个式II的重复单元的非线型共聚物:



式 II

[0070] 和至少一个式III的重复单元:



式 III

[0072] 在这些式中,每个R¹独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基,或被烷基、烷基或卤素取代的芳基。G为等于式G(NHR³)_q减去q-NHR³基团的q价残基单元,并且q为2或更大的整数。在某些实施方案中,q可(例如)等于2、3或4。基团R³为氢或烷基(例如,具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子的烷基)或R³与G和与它们共同连接的氮一起形成杂环基团(例如,R³HN-G-NHR³为哌嗪等)。每个Y独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合。D为有机软链段残基。下标n独立地为0至1500的整数,并且下标p为1至10的整数。每个星号(*)指示所述共聚物中重复单元与另一基团的连接位点。

[0073] 适用于式II中的R¹的烷基基团通常具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子。示例性烷基基团包括但不限于甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基和异丁基。适用于R¹的卤代烷基基团常常只有对应烷基基团的氢原子的一部分被卤素替代。示例性卤代烷基基团包括具有1至3个卤素原子和3至10个碳原子的氯代烷基基团和氟代烷基基团。适用于R¹的烯基基团常常具有2至10个碳原子。示例性烯基基团常常具有2至8个、2至6个或2至4个碳原子诸如乙烯基、正丙烯基和正丁烯基。适用于R¹的芳基基团常常具有6至12个碳原子。苯基为示例性芳基基团。芳基基团可为未取代的或被烷基(例如,具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基)、烷氧基(例如,具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷氧基)或卤素(例如,氯、溴或氟)取代。适用于R¹的芳烷基基团通常含有具有1至10个碳原子的亚烷基基团和具有6至12个碳原子的芳基基团。在一些示例性芳烷基基团中,芳基基团为苯基,并且亚烷基基团具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子(即芳烷基的结构为亚烷基-苯基,其中亚烷基键合到苯基基团)。

[0074] 在式II的一些重复单元中,所有的R¹基团可以是烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基,或者被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基中的一者(例如所有的R¹基团都是烷基诸如甲基或者芳基诸如苯基)。在式II的一些化合物中,R¹基团是选自烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基,以及被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基中的两者或更多者以任何比例的混合物。因此,例如,在某些式II的化合物中,0%、1%、2%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、98%、99%或100%的R¹基团可为甲基;并且100%、99%、98%、95%、90%、80%、70%、60%、50%、40%、30%、20%、10%、5%、2%、1%或0%的R¹基团可

为苯基。

[0075] 在式II的一些重复单元中,至少50%的 R^1 基团为甲基。例如,至少60%、至少70%、至少80%、至少90%、至少95%、至少98%或至少99%的 R^1 基团可为甲基。其余的 R^1 基团可选自具有至少两个碳原子的烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或者被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基。

[0076] 式II中的每个Y独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合。合适的亚烷基基团通常具有至多10个碳原子、至多8个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子。示例性亚烷基基团包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等等。适宜的亚芳烷基基团通常包含与具有1至10个碳原子的亚烷基基团键合的具有6至12个碳原子的亚芳基基团。在一些示例性亚芳烷基基团中,亚芳基部分为亚苯基。即,二价亚芳烷基基团为亚苯基-亚烷基,其中亚苯基键合到具有1至10个、1至8个、1至6个或1至4个碳原子的亚烷基。如本文中相对于基团Y所用的“它们的组合”是指选自亚烷基基团和亚芳烷基基团的两个或更多个基团的组合。组合可以是例如键合到单个亚烷基的单个亚芳烷基(例如亚烷基-亚芳基-亚烷基)。在一个示例性亚烷基-亚芳基-亚烷基组合中,亚芳基为亚苯基,并且每个亚烷基具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子。

[0077] 式II中每个下标n独立地为0至1500的整数。例如,下标n可以是至多1000,至多500,至多400,至多300,至多200,至多100,至多80,至多60,至多40,至多20,或至多10的整数。n的值常常为至少1、至少2、至少3、至少5、至少10、至少20或至少40。例如,下标n可以在40至1500、0至1000、40至1000、0至500、1至500、40至500、1至400、1至300、1至200、1至100、1至80、1至40或1至20的范围内。

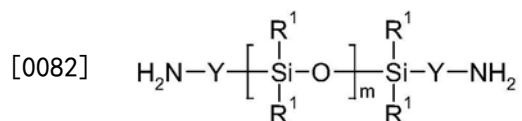
[0078] 下标p为1至10的整数。例如,p的值常常为至多9、至多8、至多7、至多6、至多5、至多4、至多3或至多2的整数。p的值可以在1至8、1至6、或1至4的范围内。

[0079] 在式II和/或式III中的基团G为残基单元,该残基单元等于式 $G(NHR^3)_q$ 的二胺或多胺化合物减去q个氨基基团(即, $-NHR^3$ 基团),其中q为2或更大的整数。所述二胺和/或多胺可具有伯氨基和/或仲氨基。基团 R^3 为氢或烷基(例如,具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子的烷基)或 R^3 与G以及它们共同连接的氮一起形成杂环基团(例如, $R^3HN-G-NHR^3$ 为哌嗪)。在大多数实施方案中, R^3 为氢或烷基。在许多实施方案中,二胺和/或多胺的所有氨基基团都是伯氨基基团(即所有的 R^3 基团都是氢),且二胺和/或多胺具有式 $G(NH_2)_q$ (例如当q=2时,具有式 $H_2N-G-NH_2$ 的二胺)。

[0080] 在某些实施方案中,式II和/或式III中的基团G是残基单元的混合物,该残基单元等于(i)式 $R^3HN-G-NHR^3$ 的二胺化合物减去两个氨基基团(即, $-NHR^3$ 基团),以及(ii)式 $G(NHR^3)_q$ 的多胺化合物减去q个氨基基团(即, $-NHR^3$ 基团),其中q是大于2的整数。在此类实施方案中,式 $G(NHR^3)_q$ 的多胺化合物可以是但不限于三胺化合物(即q=3)、四胺化合物(即q=4)以及它们的组合。在此类实施方案中,每当量二胺(i)中多胺(ii)的当量数一般为至少0.001,更一般地至少0.005,并且最一般地至少0.01。在此类实施方案中,每当量二胺(i)中多胺(ii)的当量数一般为最多3,更典型最多2,并且最典型最多1。

[0081] 当G包括等于(i)式 $R^3HN-G-NHR^3$ 的二胺化合物减去两个氨基基团(即 $-NHR^3$ 基团)的残基单元时,G可为亚烷基、亚杂烷基、聚二有机硅氧烷、亚芳基、亚芳烷基或它们的组合。合适的亚烷基常常具有2至10个、2至6个或2至4个碳原子。示例性亚烷基基团包括亚乙基、亚

丙基、亚丁基等等。合适的亚杂烷基常常为聚氧化亚烷基,诸如具有至少2个亚乙基单元的聚氧化亚乙基、具有至少2个亚丙基单元的聚氧化亚丙基或它们的共聚物。合适的聚二有机硅氧烷包括下式的聚二有机硅氧烷二胺:



[0083] 其中基团 R^1 和Y与上述相同,并且下标m为大于1的整数,减去两个氨基基团。示例性聚二有机硅氧烷包括但不限于具有亚烷基Y基团的聚二甲基硅氧烷。合适的亚芳烷基基团通常包含键合到具有1至10个碳原子的亚烷基基团的具有6至12个碳原子的亚芳基基团。一些示例性亚芳烷基基团为亚苯基-亚烷基,其中亚苯基键合到具有1至10个碳原子、1至8个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的亚烷基。如本文中相对于基团G所用的“它们的组合”是指选自亚烷基、亚杂烷基、聚二有机硅氧烷、亚芳基和亚芳烷基的两个或更多个基团的组合。组合可例如键合到亚烷基的亚芳烷基(例如亚烷基-亚芳基-亚烷基)。在一个示例性亚烷基-亚芳基-亚烷基组合中,亚芳基为亚苯基,并且每个亚烷基具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子。

[0084] 式III中的每个D代表有机软链段。有机软链段通常包括一个或多个聚醚残基,例如聚氧亚乙基残基、聚氧亚丙基残基、聚(氧亚乙基-共-氧亚丙基)残基以及它们的组合。有机软链段一般具有至少450g/mol,更一般地至少700g/mol,并且最一般地至少2000g/mol的数均分子量。有机软链段一般具有最多8000g/mol,更一般地最多6000g/mol,并且最一般地最多4000g/mol的数均分子量。可使用多种有机软链段,包括例如在美国专利4,119,615 (Schulze)中所述的那些。

[0085] 在一些特定的实施方案中,具有酰胺末端封端的(例如乙二酰化的)有机软链段的聚二有机硅氧烷-聚酰胺是聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺。聚二有机硅氧烷-聚酰胺往往不含具有式 $\text{R}^a-(\text{CO})-\text{NH}-$ 的基团,其中 R^a 为亚烷基。沿共聚物材料的主链的所有羰基亚氨基基团都为乙二酰基氨基基团(即 $-(\text{CO})-(\text{CO})-\text{NH}-$ 基团)的一部分。即,沿共聚材料的主链的任何羰基基团与另一个羰基基团键合,并且为乙二酰基基团的一部分。更具体地,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺具有多个氨基乙二酰基氨基基团。

[0086] 一些聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺可被加热至最高200℃、最高225℃、最高250℃、最高275℃或最高300℃的温度,而没有发生明显的材料降解。例如,当在空气存在下于热重分析仪中加热时,所述共聚物在20℃至约350℃范围内以50℃/分钟的速率扫描时常常具有小于10重量%的损失。另外,所述共聚物常常可在空气中于例如250℃的温度下被加热1小时而没有发生明显的降解,如通过冷却时没有可检测的机械强度损失来确定。

[0087] 具有式II和式III的重复单元的共聚材料可以是光学透明的。如本文所用,术语“光学透明的”是指对人眼透明的材料。光学透明的共聚材料在400nm至700nm波长范围内常常具有至少90%的光透射率、小于2%的雾度和小于1%的不透明度。可采用例如ASTM-D 1003-95的方法来测定光透射率和雾度这两者。

[0088] 另外,具有式II和式III的重复单元的共聚材料可具有低折射率。如本文所用,术语“折射率”是指材料(如共聚材料)的绝对折射率,并且是自由空间中电磁辐射速度与所关注材料中电磁辐射速度的比率。电磁辐射为白光。可使用商购获自例如美国宾夕法尼亚州

匹兹堡的赛默飞仪器公司 (Fisher Instruments of Pittsburgh, PA) 的 Abbe 折射计来测量折射率。折射率的测量在某种程度上取决于所用的具体折射计。对于一些实施方案 (例如其中共聚物包含聚二甲基硅氧烷链段的实施方案), 共聚材料可具有在 1.41 至 1.50 范围内的折射率。对于一些其它实施方案 (例如其中共聚物包含聚苯基硅氧烷或聚二苯基硅氧烷链段的实施方案), 共聚材料可具有在 1.46 至 1.55 范围内的折射率。

[0089] 此类聚合物的制备在例如美国专利 8,063,166、8,361,626、8,623,988 和 9,018,331 中有所描述。

[0090] 为了对聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物进行改性, 使所述共聚物暴露于处于或低于 B 光谱范围的 UV 辐射以实现聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的至少一部分的解聚合。

[0091] 紫外线或 UV 辐射是位于可见光和 X 射线辐射之间的波长区域中的电磁波谱的一部分, 波长为 400 纳米 (nm) 至 10 nm。UV 辐射通常被分成描述为 UVA (315–400 nm)、UVB (280–315 nm) 和 UVC (100–280 nm) 的区域。在本质上, 长波长 UVA 光不被臭氧层吸收, 中波长 UVB 大部分被臭氧层吸收, 并且短波长 UVC 完全被臭氧层吸收。因此, UVC 和大部分 UVB 辐射不存在于自然光中。

[0092] 聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物在透射可见光和 UVA 辐射的同时, 吸收 315 nm 和以下范围 (UVB 和 UVC 波长范围) 内的光。聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物中的酰胺键是这种吸收的原因, 因为类似的硅氧烷聚脲共聚物不显示这种吸收行为。这种吸收的结果是, 当聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物暴露于处于或低于 B 光谱范围的 UV 辐射时, 共聚物吸收辐射, 并且这种吸收导致聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物解聚合。这种解聚合的至少一种产物为硅氧烷流体。

[0093] 使聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物暴露于 UV 光的暴露方法在很大程度上取决于聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物呈现的形式以及聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物共同存在的任何附加组分的性质。在其中仅存在一个基材或其中聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物包括独立式制品或其中至少一个基材对期望波长范围内的 UV 光透明的实施方案中, 可使聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物直接暴露。然而, 在一些实施方案中, 聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物可位于两种对 UV 光不透明的基材之间。在这些实施方案中, 用 UV 光照射暴露的边缘可能足以实现期望的解聚合。然而, 在其它实施方案中, 可通过全内反射将 UV 光从边缘传送到聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物层中。该过程可通过光导 (包括如美国专利公布 2011/0134623 和 2011/0176325 (Sherman 等人) 中所述的粘弹性光导) 更好地理解。

[0094] 通常认为并有报道称硅氧烷聚合物 (具体地聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物) 对 UV 辐射是稳定的 (参见例如美国专利 7,501,184、7,883,652、8,586,668、8,853,323 和 9,206,290; 以及美国专利 8,063,166、8,361,626、8,623,988 和 9,018,331), 因此是环境稳定的。但这种理解不正确, 因为这些共聚物对自然界中存在的 UV 辐射是稳定的。然而, 意外的是 B 光谱区域内或低于 B 光谱区域的 UV 辐射被这些共聚物吸收, 并且这种吸收导致聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物解聚合。这是极其偶然的, 因为所述共聚物在自然光中具有环境稳定性, 但可通过在虽然不存在于自然界但容易获得以供使用 (例如用杀菌灯) 的光中解聚合而改性。

[0095] 本公开的一般方法可广泛地适用于对聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物进行改性。如上所述,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物可具有多种构型,诸如层状或多种三维构型。另外,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物可作为单独的聚合物组合物存在,或者附加的聚合物组分可作为独立、分散的层存在,或者附加的聚合物组分可以例如共混物或类似混合物的形式与聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物紧密接触。通常,如果存在其它聚合物组分,则这些附加的聚合物组分不吸收处于或低于B光谱范围的UV辐射。

[0096] 在一些实施方案中,待改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物包括聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物层。该层可以是独立式层,或者其可设置于基材上。另外,该层可以是连续或不连续的,并且可存在不止一层。如果存在不止一层,则多层构造可包括聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的附加层,它可包括其它聚合物材料或非聚合物材料或这两者的附加层。

[0097] 在一些实施方案中,该层包括粘合剂层。粘合剂层可以是压敏粘合剂层、热活化层或预粘合剂层。预粘合剂层意指本身不是粘合剂层,但在改性时变成粘合剂层的层。通常,预粘合剂层包括在聚合时形成粘合剂层的单体,但在这种情况下,预粘合剂层包括例如在解聚合后变成粘合剂层的交联层。

[0098] 可通过将聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺与增粘剂(诸如有机硅增粘树脂)组合来配制压敏粘合剂或热活化粘合剂。如本文所用,术语“压敏粘合剂”是指具有以下特性的粘合剂:(1)强力且持久的粘性;(2)在不超过指尖的压力下即可粘结到基材;(3)足以保持在粘附体上;以及(4)足够的粘合强度,可从粘附体上清除干净。本文所用的术语“热活化粘合剂”指这样的粘合组合物:在室温下基本上不发粘,但在室温以上活化温度以上如30℃以上变得发粘。热活化粘合剂通常在活化温度以上时具有压敏粘合剂特性。

[0099] 可将增粘树脂(诸如有机硅增粘树脂)添加到聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物中,以提供或增强所述共聚物的粘合特性。这些增粘树脂先前被称为“硅酸盐”增粘树脂。有机硅增粘树脂可影响所得粘合剂组合物的物理特性。例如,随着有机硅增粘树脂含量增加,粘合剂组合物自玻璃态向橡胶态转变的温度逐渐升高。在一些示例性粘合剂组合物中,可使用多种有机硅增粘树脂以实现期望的性能。

[0100] 合适的有机硅增粘树脂包括由以下结构单元构成的那些树脂:M(即,单价 $R'_3SiO_{1/2}$ 单元)、D(即,二价 $R'_2SiO_{2/2}$ 单元)、T(即,三价 $R'_SiO_{3/2}$ 单元)和Q(即,四价 $SiO_{4/2}$ 单元)以及它们的组合。典型的示例性有机硅树脂包括MQ有机硅增粘树脂、MQD有机硅增粘树脂和MQT有机硅增粘树脂。这些有机硅增粘树脂的数均分子量通常在100至50,000的范围内或者500至15,000的范围内,并且通常具有甲基 R' 基团。

[0101] MQ有机硅增粘树脂是具有 $R'_3SiO_{1/2}$ 单元(“M”单元)和 $SiO_{4/2}$ 单元(“Q”单元)的共聚树脂,其中M单元键合到Q单元上,每个Q单元与至少一个其它Q单元键合。一些 $SiO_{4/2}$ 单元(“Q”单元)与羟基基团键合,得到 $HOSiO_{3/2}$ 单元(“ T^{OH} ”单元),从而使有机硅增粘树脂具有一定含量的硅键合的羟基,而其它一些则仅与其它 $SiO_{4/2}$ 单元键合。

[0102] 此类树脂在例如《聚合物科学和工程百科全书》,第15卷,纽约,约翰威立国际出版社,1989年,第265-270页(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol.15, John Wiley&Sons, New York, (1989), pp.265-270)和美国专利2,676,182(Daudt等人)、3,627,851(Brady)、3,772,247(Flannigan)和5,248,739(Schmidt等人)中有所描述。其它示

例在美国专利5,082,706 (Tangney) 中有所公开。上述树脂通常在溶剂中制备。可按照美国专利5,319,040 (Wengrovius等人)、5,302,685 (Tsumura等人) 和4,935,484 (Wolfgruber等人) 中所述制备干燥或无溶剂的M有机硅增粘树脂。

[0103] 可按照美国专利2,676,182 (Daudt等人) 中所述的二氧化硅水溶胶封端工艺(其根据美国专利3,627,851 (Brady) 和美国专利3,772,247 (Flannigan) 中的方法改进而来) 来制备某些MQ有机硅增粘树脂。这些改进的工艺通常包括将硅酸钠溶液的浓度和/或硅酸钠中硅与钠的比率和/或在中和的硅酸钠溶液进行封端前的时间,总体上限定为比Daudt等人所公开的那些值更低的值。中和的硅溶胶通常用醇诸如2-丙醇之类的醇来稳定,并且在中和后应尽可能快地用 $R_3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元封端。可将MQ树脂上的硅键合的羟基基团(即硅醇)的含量降低至基于有机硅增粘树脂的重量计不大于1.5重量%、不大于1.2重量%、不大于1.0重量%或不大于0.8重量%。这可通过例如使六甲基二硅氮烷与有机硅增粘树脂反应来实现。此类反应可用例如三氟乙酸来催化。另选地,可使三甲基氯硅烷或三甲基硅烷基乙酰胺与有机硅增粘树脂反应,在这种情况下无需催化剂。

[0104] MQD有机硅增粘树脂为具有 $R'_3SiO_{1/2}$ 单元(“M”单元)、 $SiO_{4/2}$ 单元(“Q”单元)和 $R'_2SiO_{2/2}$ 单元(“D”单元)的三元共聚物,例如美国专利2,736,721 (Dexter) 中所教导。在MQD有机硅增粘树脂中, $R'_2SiO_{2/2}$ 单元(“D”单元)的一些甲基 R' 基团可被乙烯基($CH_2=CH-$)基团(“D^{Vi}”单元)取代。

[0105] MQT有机硅增粘树脂为具有 $R'_3SiO_{1/2}$ 单元、 $SiO_{4/2}$ 单元和 $R'SiO_{3/2}$ 单元(“T”单元)的三元共聚物,如美国专利5,110,890 (Butler) 和日本公开HE 2-36234中所教导。

[0106] 合适的有机硅增粘树脂可商购获自诸如密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning, Midland, MI)、纽约州沃特福德的迈图高新材料公司(Momentive Performance Materials, Waterford, NY) 和南卡罗莱纳州罗克希尔的蓝星有机硅公司(Bluestar Silicones, Rock Hill, SC) 之类的商品提供者。特别可用的MQ有机硅增粘树脂的示例包括以商品名SR-545和SR-1000购得的那些树脂,两者均可从纽约州沃特福德的迈图高新材料公司(Momentive Performance Materials, Waterford, NY) 商购获得。此类树脂通常以溶于有机溶剂中的方式提供,并且可以按原样用于本公开的粘合剂配制物中。两种或更多种有机硅树脂的共混物可包含在粘合剂组合物中。

[0107] 基于聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺和有机硅增粘树脂的总重量计,粘合剂组合物通常包含20重量%至80重量%的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺和20重量%至80重量%的有机硅增粘树脂。例如,粘合剂组合物可包含30重量%至70重量%的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺和30重量%至70重量%的有机硅增粘树脂,35重量%至65重量%的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺和35重量%至65重量%的有机硅增粘树脂,40重量%至60重量%的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺和40重量%至60重量%的有机硅增粘树脂,或45重量%至55重量%的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺和45重量%至55重量%的有机硅增粘树脂。

[0108] 在其中包含聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的聚合物层包含压敏粘合剂的实施方案中,通过暴露于在B光谱区域内或低于B光谱区域的UV辐射而进行的改性导致压敏粘合剂失去其压敏粘合特性。不希望受理论的束缚,对聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂的改性导致压敏粘合剂特性的损失可能是由于聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的部分转变成硅氧烷流体而失去粘着性的结果,或者可能是由于解聚合引起的内聚强度

的损失导致的,或者可能是这些因素或其它因素的组合。

[0109] 在压敏粘合剂层的至少一部分上对聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂进行改性。在一些实施方案中,通过暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射,对整个层或层的至少大部分进行改性。在其它实施方案中,在选择或分散区域中进行改性。可通过使用分散的UV光源(例如UV激光)来进行仅选择或分散区域的暴露,或者可通过掩蔽或其它掩盖机构来掩盖不被改性的区域来进行仅选择或分散区域的暴露。

[0110] 一个特别合适的应用为层压体的拆卸,在该应用中压敏粘合剂层的改性使得压敏粘合剂层的至少一部分不对压力敏感。层压体为包括多个材料层的制品。最简单的压敏粘合剂层压体为以下类型的制品:基材1/压敏粘合剂/基材2。在这种类型的层压体中,两个基材可以相同或不同,它们可为膜或刚性基材,它们可为聚合物材料或非聚合物材料(诸如玻璃、金属、木材、陶瓷等)。如果例如两个基材都是刚性基材(例如两个玻璃板),则一旦形成层压体,由于聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂的粘合强度就几乎不可能将这两个基材分开。然而,使用本公开的方法,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂可通过暴露于在B光谱区域内或低于B光谱区域的UV辐射而改性,使得聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂的至少一部分失去其压敏粘合剂特性,从而允许两个刚性玻璃基材分开。此类工艺在形成此类层合构造的制造操作中尤其有利。在这些操作中,如果层压中存在缺陷,则极难恢复层压以消除缺陷。在层压过程中可能出现多种缺陷,诸如基材不对准、基材中有缺陷,或者粉尘或其它碎屑污染粘结层。利用本发明方法,如果检测到缺陷,则可通过对聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂进行改性来恢复层压,从而允许层压体中的缺陷得以修复。

[0111] 本公开的方法在粘合剂层压体中的另一个应用是在使用寿命结束时再循环利用。一旦层压体已经实现其目的,如上所述,由于聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂的粘合强度就几乎不可能将基材分开。然而,使用本公开的方法,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂可通过暴露于在B光谱区域内或低于B光谱区域的UV辐射而改性,使得聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂的至少一部分失去其压敏粘合剂特性,从而允许两个基材分开。这两个基材不必都为刚性基材,举例来说,一个基材可以是膜,另一个基材可以是刚性基材。在该示例中,可以移除和丢弃膜基材,并且可以重新使用刚性基材。其示例为例如计算机、平板电脑或手机屏幕(在这种情况下可移除保护性膜而不损坏下面的基材表面)或窗(在这种情况下可容易地移除窗膜而不损坏窗表面)。

[0112] 如上所述,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺层可以是多层制品的一部分。在一些实施方案中,多层制品可包括压敏粘合剂的多个层。在这些实施方案中,压敏粘合剂层中的至少一层包含聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂。多层构造的至少一层能够改性的话可在处理和使用多层构造时提供很大的灵活性。举例来说,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂的薄层可夹在两个其它压敏粘合剂层之间,使得在改性时,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂在两种其它压敏粘合剂之间形成弱点界面层,并允许它们分离。或者聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂的薄层可用作压敏粘合剂层的外表面上的表层,使得聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂与基材接触。在对聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂进行改性之后,在压敏粘合剂层和基材之间形成弱界面层,允许它们分离。利用本公开的方法可以设想多种类似的多层构造。

[0113] 聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂无需形成连续层或无需为层的唯一组分。可以使用聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂的不连续层。另外,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂与另外的聚合物材料和非聚合物材料(包括其它压敏粘合剂材料)的共混物可得到这样的粘合剂层:在聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂改性时可充分地对整个层进行改性以足够弱化粘合力,允许分离。

[0114] 如上所述,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的改性不仅可将粘合剂转变成非粘合剂,而且可将非粘合剂转变成粘合剂。采用预粘合剂聚合物并通过暴露于在B光谱区域内或低于B光谱区域的UV辐射对其进行改性以形成粘合剂的此类工艺的一个示例是交联聚合物组合物的解聚合。在这种情况下,交联的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物(其为弹性体聚合物)可通过解聚合作用变成粘弹性压敏粘合剂。可通过使用交联剂或通过暴露于电子束辐射使聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物交联。以这种方式,例如,可通过电子束辐射使聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂层交联以形成交联弹性体的非粘性层。交联弹性体的非粘性层更易于处理、运输和转变,并且不需要例如剥离衬垫保护。一旦已经加工交联弹性体的非粘性层,暴露于在B光谱区域内或低于B光谱区域的UV辐射就可改变粘合剂层。

[0115] 包括聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物层的其它制品的示例包括剥离制品。剥离制品的示例包括剥离衬垫和具有低粘附力背胶层的制品。低粘附力背胶层是用于胶带制品中的剥离涂层,在胶带制品中低粘附力背胶涂层被放置在胶带背衬的背面上,使得粘合剂层接触低粘附力背胶涂层。这些剥离制品包括背衬和聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的剥离涂层。与上述粘合剂层一样,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的剥离涂层可类似地通过暴露于在B光谱区域内或低于B光谱区域的UV辐射而改性。可利用剥离层实现的改性的示例包括对剥离层的一部分进行选择改性以提供不同的剥离特性,或层宽改性以允许剥离层的温和移除。

[0116] 多种由聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物制备的其它涂层也可通过暴露于在B光谱区域内或低于B光谱区域的UV辐射而改性。这些涂层可包含多种添加剂,例如增粘树脂、增塑树脂、填料、微米颗粒、纳米颗粒、着色剂如颜料或染料、热传递颗粒、磁传递颗粒、稳定剂等或它们的组合。此类涂层的示例包括保护性涂层、光学性质改性涂层等。这些涂层中的许多涂层包含附加组分,例如微米颗粒或纳米颗粒以增强韧性或改变光学特性。可利用这些涂层实现的改性的示例包括对涂层的一部分进行选择改性,或层宽改性以允许涂层的温和移除。涂层的选择性改性的一个示例是对包含微米颗粒的扩散涂层进行改性,以使扩散涂层不连续。可选择性地对连续扩散涂层进行改性,使得通过暴露于在B光谱区域内或低于B光谱区域的UV辐射对涂层的一部分进行改性,使涂层的这一部分不扩散,以使这些部分解聚合,然后通过擦拭或其它移除手段而移除解聚合部分。

[0117] 在一些实施方案中,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物不呈层的形式,而呈三维制品的形式。这些三维制品可具有多种形状、尺寸和形式,并且不仅可包含聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物,而且还可包含其它聚合物材料和非聚合物材料。可通过暴露于在B光谱区域内或低于B光谱区域的UV辐射对聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物进行改性而形成的三维制品的示例为三维泡沫制品。可以制备聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物与一种或多种对在B光谱区域内或低于B光谱区域的UV辐射不敏感的聚合物组分的

共混物并将其形成为任何期望的形状。然后可将制品暴露于在B光谱区域内或低于B光谱区域的UV辐射,以通过解聚合对聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物进行改性。然后可通过倾倒、真空移除、擦拭等将解聚合材料从制品移除,以形成包括空隙的泡沫制品,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物过去常常在这些空隙中。

[0118] 另外,包含聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物的制品可通过三维印刷方法制备,如例如美国专利6,790,403和6,070,107中所述。这种快速发展的技术允许形成多种三维制品。然后可通过处于或低于B光谱范围的UV辐射对三维打印制品进行改性以形成改性制品。聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物可仅包含聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物,或者它可包含上文所述的多种附加组分。

[0119] 本发明还公开了改性的聚合物组合物,其为聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物以及处于或低于B光谱范围的UV辐射的反应产物。描述改性聚合物组合物的一种途径是作为当将上述方法施用到聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物时形成的产物。合适的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物和合适的UV辐射在上文中有详细描述。另外,如上所述,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物可包含附加的聚合物材料和非聚合物材料,并且可以是层或三维制品的形式。同样如上所述,可以对整个聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物进行改性,或者可以在离散的位置进行选择性地改性。

[0120] 在一些实施方案中,反应产物包含在暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射之前未存在于聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物中的硅醇官能团(即-SiOH基团)。这些硅醇官能团可例如通过NMR(核磁共振)光谱检测。

[0121] 在一些实施方案中,所形成的反应产物包括硅氧烷流体。如上所述,硅氧烷流体常常可通过擦拭、倾倒、真空移除等从组合物移除。

[0122] 在一些实施方案中,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物为交联聚合物,如上所述,其不具有压敏粘合剂特性。但是,反应产物具有压敏粘合剂特性如粘着性。

[0123] 本文还公开了包含改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物的制品。该制品可仅包含改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物,或者该聚合物可包含附加的聚合物组分或非聚合物组分以形成多组分制品或复合制品。多组分制品是其中改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物和附加组分形成单独层的那些。此类制品的一个示例是具有改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物层设置在其上的基材。复合制品是其中改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物组合物和附加组分被混匀而不存在于离散层中的那些。

[0124] 在多组分制品的一些实施方案中,附加组分可为具有第一主表面和第二主表面的基材,以及设置在基材的第一主表面上的改性的聚合物层,其中改性的聚合物层包含已经至少部分地暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物。

[0125] 多种基材适用于这些制品中。基材可为刚性的、半刚性的或柔性的。刚性基材的示例包括玻璃板、相对厚的聚合物板诸如聚碳酸酯(PC)板或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)板、陶瓷、金属板或器件的外表面。半刚性基材的示例包括相对厚的聚合物膜(单一膜或多层膜)、厚金属箔等。柔性基材的示例包括胶带背衬、膜(包括光学膜和非光学膜两者)和剥离衬垫。

[0126] 一类特别合适的基材为光学膜。如本文所用,术语“光学膜”是指可用于产生光学效应的膜。光学膜通常为含聚合物的膜,其可为单层或多层。光学膜为柔性的并且可具有任

何合适的厚度。这些光学膜相对于电磁波谱的一些波长(例如,在电磁波谱的可见、紫外或红外区中的波长)通常为至少部分透射的、反射的、抗反射的、偏振的、光学透明的或漫射的。示例性光学膜包括但不限于:可见的镜面膜、颜色镜面膜、日光反射膜、红外反射膜、紫外反射膜、反射偏振膜(例如增亮膜、诸如反射式偏光增亮膜的反射式偏光膜)、吸收性偏振器膜、光学透明的膜、有色膜以及抗反射性膜。

[0127] 一些光学膜具有多个层,诸如多个含聚合物材料(例如,含有或不含有染料的聚合物)的层,或多个含金属材料 and 聚合物材料的层。一些光学膜具有折射率不同的聚合物材料的交替层。其它光学膜具有交替的聚合物层和含金属层。示例性的光学膜在以下专利中有所描述:美国专利6,049,419 (Wheatley等人)、美国专利5,223,465 (Wheatley等人)、美国专利5,882,774 (Jonza等人)、美国专利6,049,419 (Wheatley等人)、美国专利RE 34,605 (Schrenk等人)、美国专利5,579,162 (Bjornard等人)、以及美国专利5,360,659 (Arends等人)。

[0128] 在其它实施方案中,基材为胶带背衬。胶带背衬可以是不透明或半透明的,或者可以有多种不同的颜色并且可为多孔的或非多孔的。胶带背衬可包括各种各样的形式,包括:纸片材;天然或合成纤维幅材;包含尼龙、聚酯、聚乙酸酯、聚丙烯酸类、乙烯-丙烯-二烯橡胶、天然橡胶、聚酯、聚异丁烯、聚烯烃(例如聚丙烯、聚乙烯、乙烯丙烯共聚物和乙烯丁烯共聚物)、聚氨酯(包括聚氨酯泡沫)、乙烯基类(包括聚氯乙烯和乙烯-醋酸乙烯酯)、聚酰胺、聚苯乙烯、玻璃纤维、陶瓷纤维和/或它们的组合的膜。

[0129] 在一些实施方案中,制品还包含具有第一主表面和第二主表面的第二基材,其中第二基材的第二主表面与改性的聚合物层接触。合适的第二基材包括上述基材。第二基材可与第一基材相同,或与其不同。特别合适的制品是包含刚性第一基材和刚性第二基材的那些、包含刚性第一基材和柔性第二基材的那些以及包含两个柔性基材的那些。

[0130] 上述方法包括具有基材1/压敏粘合剂/基材2类型的制品的那些,其中对聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂进行改性以允许至少一种基材分离。本发明还公开了这种类型的此类制品:其中基材1和基材2不能从制品移除,直到聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂通过暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射而改性。

[0131] 在一些实施方案中,第一基材或第二基材中的至少一者能够透射处于或低于B光谱范围的UV辐射。这样,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物可直接通过基材中的一者而改性。

[0132] 在其它实施方案中,第一基材和第二基材都不能透射处于或低于B光谱范围的UV辐射,并且其中改性的聚合物层还包括用于传送处于或低于B光谱范围的UV辐射的装置。在这些实施方案中,用UV光照射暴露的边缘可能足以实现期望的解聚合。然而,在其它实施方案中,可通过全内反射将UV光从边缘传送到聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物层中。该过程可通过光导(包括如美国专利公布2011/0134623和2011/0176325 (Sherman等人)中所述的粘弹性光导)更好地理解。

[0133] 本发明还公开了包含改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物和至少一种附加聚合物材料的复合制品,其中改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物至少部分地通过暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射而解聚合。在这些复合制品中,将改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物和至少一种附加的聚合物材料充分混合以形成基本上均匀的混合

物,在其它复合制品中存在改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物和至少一种附加的聚合物材料的离散区域。

[0134] 在一些实施方案中,改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物能够至少部分地从复合制品移除。可通过倾倒、真空移除、擦拭等将改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物从复合制品移除。

[0135] 本公开的复合制品可设置在如上所述的基材上,或者它们可以是独立式三维制品。如上所述,可用多种方式(包括通过三维打印)制备独立式三维制品。

[0136] 有多种聚合物材料可用作另外的聚合物材料。另外的聚合物材料可以是热塑性的、热固性的、弹性体的或粘弹性的,这取决于复合制品的期望特性和用途。

[0137] 本公开包括以下实施方案:

[0138] 在实施方案中是对聚合物组合物进行改性的方法。

[0139] 实施方案1包括一种对聚合物组合物进行改性的方法,该方法包括:提供包含聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的聚合物组合物;以及使该聚合物组合物暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射以实现聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的至少一部分的解聚合。

[0140] 实施方案2为根据实施方案1所述的方法,其中聚合物组合物包括至少一个聚合物层。

[0141] 实施方案3为根据实施方案2所述的方法,还包括基材,其中聚合物层设置在基材上。

[0142] 实施方案4为根据实施方案3所述的方法,其中基材包括刚性基材、半刚性基材或柔性基材。

[0143] 实施方案5为根据实施方案3或4所述的方法,其中基材包括刚性基材,该刚性基材选自玻璃板、聚碳酸酯(PC)的聚合物板、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的聚合物板、陶瓷基材、金属板或装置的外表面。

[0144] 实施方案6为根据实施方案3或4所述的方法,其中基材包括半刚性基材,该半刚性基材选自厚单一聚合物膜、厚多层聚合物膜或厚金属箔。

[0145] 实施方案7为根据实施方案3或4所述的方法,其中基材包括柔性基材,该柔性基材选自胶带背衬、光学膜、非光学膜以及剥离衬垫。

[0146] 实施方案8为根据实施方案7所述的方法,其中基材包括光学膜,该光学膜选自可见的镜面膜、颜色镜面膜、日光反射膜、红外反射膜、紫外反射膜、增亮膜、反射偏振膜、反射式偏光增亮膜、吸收性偏振膜、光学透明的膜、有色膜以及抗反射性膜。

[0147] 实施方案9为根据实施方案7所述的方法,其中基材包括胶带背衬,其中胶带背衬包括纸片材;天然或合成纤维幅材;包含尼龙、聚酯、聚乙酸酯、聚丙烯酸类、乙烯-丙烯-二烯橡胶、天然橡胶、聚酯、聚异丁烯、聚烯烃、聚氨酯、聚氨酯泡沫、聚氯乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯、聚酰胺、聚苯乙烯、玻璃纤维、陶瓷纤维或它们的组合的膜。

[0148] 实施方案10为根据实施方案2至9中任一项所述的方法,其中至少一个聚合物层包含压敏粘合剂。

[0149] 实施方案11为根据实施方案10所述的方法,其中聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物压敏粘合剂层的至少一部分的解聚合致使聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的至少一部分变成非压敏的。

[0150] 实施方案12为根据实施方案2至9中任一项所述的方法,其中聚合物层包括剥离层。

[0151] 实施方案13为根据实施方案2至9中任一项所述的方法,其中聚合物层包括聚合物涂层。

[0152] 实施方案14为根据实施方案13所述的方法,其中聚合物涂层还包含至少一种选自下列的添加剂:增粘树脂、增塑树脂、填料、微米颗粒、纳米颗粒、颜料、染料、热传递颗粒、磁传递颗粒、稳定剂或它们的组合。

[0153] 实施方案15为根据实施方案2至9中任一项所述的方法,其中包含聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的聚合物层包括非粘性交联聚合物层,并且聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的至少一部分的解聚合致使聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的至少一部分变成粘合剂。

[0154] 实施方案16为根据实施方案15所述的方法,其中粘合剂包括压敏粘合剂。

[0155] 实施方案17为根据实施方案15所述的方法,其中粘合剂包括热活化粘合剂。

[0156] 实施方案18为根据实施方案1至17中任一项所述的方法,其中使聚合物层暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射以实现聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的至少一部分的解聚合包括选择性暴露聚合物层的离散部分。

[0157] 实施方案19为根据实施方案1至18中任一项所述的方法,其中聚合物组合物包括复合组合物,该复合组合物包含聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物和至少一种其它聚合物材料。

[0158] 实施方案20为根据实施方案1至19中任一项所述的方法,其中聚合物组合物包括独立式三维制品。

[0159] 本发明还公开了改性的聚合物组合物。

[0160] 实施方案21包括一种改性的聚合物组合物,包含:下列的反应产物:聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物;以及处于或低于B光谱范围的UV辐射。

[0161] 实施方案22为根据实施方案21所述的组合物,其中反应产物包含在暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射之前未存在于聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物中的硅醇官能团。

[0162] 实施方案23为根据实施方案21或22所述的组合物,其中反应产物包括硅氧烷流体。

[0163] 实施方案24为根据实施方案23所述的组合物,其中硅氧烷流体是能够移除的。

[0164] 实施方案25为根据实施方案20至24中任一项所述的组合物,其中聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物在暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射之前包含非粘性的交联共聚物,并且在暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射之后包含粘合剂。

[0165] 实施方案26为根据实施方案20至25中任一项所述的组合物,其中聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物的仅一部分已经通过暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射而改性。

[0166] 本发明还公开了制品。

[0167] 实施方案27包括一种制品,包含:改性的聚合物组合物,该改性的聚合物组合物包含:下列的反应产物:聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物;以及处于或低于B光谱范围的UV辐射。

[0168] 实施方案28为根据实施方案27所述的制品,其中该制品还包含至少一种附加组分以形成多组分制品、复合制品或它们的组合。

[0169] 实施方案29为根据实施方案28所述的制品,其中该制品包括多组分制品,该多组分制品包含:第一基材,该第一基材具有第一主表面和第二主表面;以及改性的聚合物层,该改性的聚合物层设置在第一基材的第一主表面上,其中改性的聚合物层包含改性的聚合物组合物。

[0170] 实施方案30为根据实施方案29所述的制品,其中第一基材包括刚性基材、半刚性基材或柔性基材。

[0171] 实施方案31为根据实施方案29或30所述的制品,其中第一基材包括刚性基材,该刚性基材选自玻璃板、聚碳酸酯(PC)的聚合物板、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的聚合物板、陶瓷基材、金属板或装置的外表面。

[0172] 实施方案32为根据实施方案29或30所述的制品,其中第一基材包括半刚性基材,该半刚性基材选自厚单一聚合物膜、厚多层聚合物膜或厚金属箔。

[0173] 实施方案33为根据实施方案29或30所述的制品,其中第一基材包括柔性基材,该柔性基材选自胶带背衬、光学膜、非光学膜以及剥离衬垫。

[0174] 实施方案34为根据实施方案33所述的制品,其中第一基材包括光学膜,该光学膜选自可见的镜面膜、颜色镜面膜、日光反射膜、红外反射膜、紫外反射膜、增亮膜、反射偏振膜、反射式偏光增亮膜、吸收性偏振膜、光学透明的膜、有色膜以及抗反射性膜。

[0175] 实施方案35为根据实施方案33所述的制品,其中第一基材包括胶带背衬,其中胶带背衬包括纸片材;天然或合成纤维幅材;包含尼龙、聚酯、聚乙酸酯、聚丙烯酸类、乙烯-丙烯-二烯橡胶、天然橡胶、聚酯、聚异丁烯、聚烯烃、聚氨酯、聚氨酯泡沫、聚氯乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯、聚酰胺、聚苯乙烯、玻璃纤维、陶瓷纤维或它们的组合的膜。

[0176] 实施方案36为根据实施方案29至35中任一项所述的制品,还包含具有第一主表面和第二主表面的第二基材,其中第二基材的第二主表面与改性的聚合物层接触。

[0177] 实施方案37为根据实施方案36所述的制品,其中第一基材和第二基材是相同的。

[0178] 实施方案38为根据实施方案36所述的制品,其中第一基材和第二基材是不同的。

[0179] 实施方案39为根据实施方案29至38中任一项所述的制品,其中直到对聚合物层进行改性之后,第一基材才能够从改性的聚合物层移除。

[0180] 实施方案40为根据实施方案36至39中任一项所述的制品,其中第一基材或第二基材中的至少一者能够透射处于或低于B光谱范围的UV辐射。

[0181] 实施方案41为根据实施方案36至39中任一项所述的制品,其中第一基材和第二基材都不能透射处于或低于B光谱范围的UV辐射,并且其中改性的聚合物层还包括用于通过全内反射传送处于或低于B光谱范围的UV辐射的装置。

[0182] 实施方案42为根据实施方案28所述的制品,其中该制品包括复合制品,该复合制品包含:改性的聚合物组合物;和至少一种附加共聚物,其中改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物至少部分地通过暴露于处于或低于B光谱范围的UV辐射而解聚合。

[0183] 实施方案43为根据实施方案42所述的制品,其中改性的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物能够至少部分地从复合制品移除。

[0184] 实施方案44为根据实施方案43所述的制品,其中聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共

聚物通过倾倒、真空移除或擦拭能够至少部分地从复合制品移除。

[0185] 实施方案45为根据实施方案42至44中任一项所述的制品,其中复合制品设置在基材上。

[0186] 实施方案46为根据实施方案42至44中任一项所述的制品,其中复合制品为独立式三维制品。

[0187] 实施方案47为根据实施方案46所述的制品,其中制品是通过三维打印制备的。

[0188] 实施例

[0189] 通过暴露于紫外光对聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物进行改性。这些实施例仅为了进行示意性的说明,并非意在限制所附权利要求书的范围。除非另外指明,否则实施例以及说明书的余下部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。除非另外指明,否则所用的溶剂和其它试剂均获自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, Missouri)。本文中使用常规缩写,包括cm=厘米;J=焦耳;mW=毫瓦;以及mol=摩尔。

[0190] 测试方法

[0191] H-NMR光谱

[0192] 使用质子核磁共振(^1H NMR)以便确定样本分子的结构。使用配备有反向探针头(由美国加利福尼亚州帕洛阿尔托的瓦里安联合公司(Varian Associates, Palo Alto, CA, USA)制造)的Varian Inova 600MHz NMR光谱仪进行测量。

[0193] 粘着性/粘合力比较

[0194] 粘着性是物质保持与另一种物质接触的倾向。通过用带手套的手指接触处理过和未处理过的样本表面来评估粘着性差异。通过从基材手动剥离样本来评估处理过和未处理过样本的拉力(粘附力)差异。

[0195] FTIR光谱

[0196] 使用傅里叶变换红外光谱(FTIR),以便确定样本的酰胺部分的N-H拉伸结构。使用Nicolet 380 FT IR(美国马萨诸塞州沃尔瑟姆市的赛默飞世尔科技公司(Thermo Scientific, Waltham, MA, USA))进行测量。

[0197] 缩写表

	缩写或商品名称	说明
[0198]	3K PDMS 二胺	平均分子量为约 2,500 克/摩尔的聚二甲基硅氧烷二胺, 作为 WACKER FLUID NH 40 D 得自德国慕尼黑的瓦克公司(Wacker AG, Munich Germany)。胺当量(AEW)为 1250 克/当量。
	14K PDMS 二乙二酰胺基酯	如美国专利 7,501,184 中制备例 5 所述制

[0199]

弹性体 1	备的聚二甲基硅氧烷二乙二酰胺基酯。 如美国专利 7,501,184 中实施例 16 所述制备的聚二甲基硅氧烷-聚乙二酰胺弹性体
PSA 1	如美国专利 7,501,184 中实施例 16 和制备例 5 所述制备的 50 份聚二甲基硅氧烷-聚乙二酰胺弹性体的 20% 固体溶液 (20,010 克/当量的酯当量) 与 50 份购自德国慕尼黑的瓦克公司 (Wacker AG, Munich Germany) 的 MQ-RESIN POWDER 803 TF 的甲苯和异丙醇 (分别为 70/30 重量%) 溶液的压敏粘合剂。
PET 膜	聚对苯二甲酸乙二醇酯聚酯膜。

[0200] 制备例P-1:

[0201] 将0.0403克弹性体1的样本溶解在0.83克CDCl₃中,并加入NMR管中。采集弹性体1的¹H-NMR光谱,该光谱显示大部分质子对应于在0.06ppm附近的PDMS甲基质子。其余的质子对应于位于脰硬链段中或其附近的质子。

[0202] 实施例1A:

[0203] 将0.040克弹性体1的样本置于观察玻璃上。将观察玻璃置于如用UVPOWER PUCK II (购自美国弗吉尼亚州斯特林的EIT公司 (EIT Inc., Sterling, VA, USA)) 测量时输出为约3.8mW/cm²的15W杀菌灯 (作为G15T8 bi-pin购自日本三共公司 (Sankyo Denki)) 下。将样本暴露24小时 (剂量=约325J/cm²), 此时弹性体的相当大部分已液化。将液体溶解在CDCl₃中并加入NMR管中。采集改性弹性体1的¹H-NMR, 其峰显示与硬脰区域相关联的所有质子均不存在。大多数质子被指定为与PDMS主链相关联。将约1.6处的大峰指定为在样本制备期间冷凝的水。

[0204] 实施例1B:

[0205] 将弹性体1的大约1英寸×2英寸×0.002英寸 (2.5cm×5.1cm×51微米) 膜安装到FTIR透射样本架上。采集初始FTIR光谱 (Nicolet 380 FT-IR, 美国马萨诸塞州沃尔瑟姆市的赛默飞世尔科技公司 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA)), 随后通过实施例1A中所述的15W杀菌灯将样本暴露于UVC。将样本在空气中照射5分钟, 然后采集FTIR光谱, 监测在3302cm⁻¹处的酰胺峰。以5分钟暴露增量重复该过程, 直到样本降解失效。观察酰胺的逐渐丧失。

[0206] 实施例2:

[0207] 用异丙醇清洁2英寸×3英寸×0.014英寸 (5.1cm×7.6cm×0.036cm) 的GORILLA玻璃块 (美国纽约州科宁市的康宁公司 (Corning Inc., Corning, NY, USA)), 并使其风干。用PET背衬膜将玻璃块层压至约0.004英寸 (102微米) 厚的弹性体1膜。将样本在80℃下的热空气烘箱中加热一小时, 并使其冷却至室温。玻璃前表面的二分之一用黑色电工胶带覆盖, 作为掩模材料, 并且将样本暴露于如用UV POWER PUCK II (购自美国弗吉尼亚州斯特林的EIT公司 (EIT Inc., Sterling, VA, USA)) 测量时输出为约3.8mW/cm²的15W杀菌灯 (作为G15T8bi-pin购自日本三共公司 (Sankyo Denki)) 下。在暴露2小时 (剂量=约27J/cm²) 之

后,移除样本。将膜的角部剥开并将暴露区域和未暴露区域进行比较。将膜从样本暴露于UVC的二分之一上的玻璃中剥离所需的力与未暴露的二分之一相比显著减少。

[0208] 实施例3:

[0209] 用异丙醇清洁2英寸×3英寸×0.014英寸(5.1cm×7.6cm×0.036cm)的GORILLA玻璃块(美国纽约州科宁市的康宁公司(Corning Inc.,Corning,NY,USA)),并使其风干。用PET背衬膜将玻璃块层压至约0.004英寸(102微米)厚的PSA 1膜。玻璃前表面的二分之一用黑色电工胶带覆盖,作为掩模材料,并且将样本的玻璃侧暴露于如用UV POWER PUCK II(购自美国弗吉尼亚州斯特林的特林公司(EIT Inc.,Sterling,VA,USA))测量时输出为约3.8mW/cm²的15W杀菌灯(作为G15T8bi-pin购自日本三共公司(Sankyo Denki))下。在暴露2小时(剂量=约27J/cm²)之后,移除样本。将膜的角部剥开并将暴露区域和未暴露区域进行比较。将膜从样本暴露于UVC的二分之一上的玻璃中剥离所需的力与未暴露的二分之一相比明显减少。

[0210] 实施例4:

[0211] 向火焰干燥的透明玻璃广口瓶中加入116.82克(4.65×10^{-2} mol)的14KPDMS二乙二酰胺基酯和524.89克(4.65×10^{-2} mol)的3K PDMS二胺。将广口瓶盖上,剧烈振动以合并并且置于辊磨机上。在16小时后,将瓶盖移除,并且将广口瓶置于80℃的热空气烘箱中,保持48小时以得到639.1克的14K:3K聚二甲基硅氧烷-聚乙二酰胺凝胶。将0.062克14K:3K聚二甲基硅氧烷-聚乙二酰胺凝胶样本置于观察玻璃上。将观察玻璃置于如用UVPOWER PUCK II(购自美国弗吉尼亚州斯特林的特林公司(EIT Inc.,Sterling,VA,USA))测量时输出为约3.8mW/cm²的15W杀菌灯(作为G15T8 bi-pin购自日本三共公司(Sankyo Denki))下。将样本暴露2小时(剂量=约27J/cm²),此时凝胶的相当大部分已液化。

[0212] 实施例5:

[0213] 将具有6微米PSA 1涂层的PET膜暴露于电子束工艺(CB-300型号,购自美国马萨诸塞州威明顿市的能源科学公司(Energy Sciences Inc.from Wilmington,MA),氮气环境,220kV的加速电压,剂量=16MRad)以使PSA 1化学交联。交联PSA 1的表面是柔软的、橡胶状,具有轻微粘着性。将1英寸×4英寸(2.5cm×10.2cm)膜样本的PSA 1表面暴露于当用UV POWER PUCK II(购自美国弗吉尼亚州斯特林的特林公司(EIT Inc.,Sterling,VA,USA))测量时输出为约3.8mW/cm²的15W杀菌灯(作为G15T8 bi-pin购自日本三共公司(Sankyo Denki))下。在暴露4小时(剂量=约55J/cm²)之后,移除样本。暴露于UVC的PSA 1样本比未暴露PSA 1具有显著更强的粘着性。

[0214] 实施例6:

[0215] 将大约1英寸×1英寸×0.040英寸(2.5cm×2.5cm×0.10cm)弹性体1/PC共混物(20重量%弹性体1与购自拜耳材料科技公司(Bayer Material Science)的MAKROLON OD2015共混)的样本暴露于如用UV POWER PUCK II(购自美国弗吉尼亚州斯特林的特林公司(EIT Inc.,Sterling,VA,USA))测量时输出为约3.8mW/cm²的15W杀菌灯(作为G15T8bi-pin购自日本三共公司(Sankyo Denki))下。在暴露24小时(剂量=约325J/cm²)之后,移除样本。通过用带手套的手指轻扫表面来测试暴露表面。表面容易损毁,并且在手套表面上明显看到油腻残余物。

[0216] 比较例C1:

[0217] 将两部分铂固化有机硅的0.010英寸(0.0254cm)厚膜(作为SYLGARD 184购自密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning, Midland, MI))与PET背衬膜暴露于当用UV POWER PUCK II(购自美国弗吉尼亚州斯特林(EIT Inc., Sterling, VA, USA))测量时输出为约 $3.8\text{mW}/\text{cm}^2$ 的15W杀菌灯(作为G15T8bi-pin购自日本三共公司(Sankyo Denki))下。

[0218] 在暴露48小时(剂量=约 $655\text{J}/\text{cm}^2$)之后,移除样本。将暴露表面的顶表面与未暴露区域进行比较。通过目视检查或物理检测可确定两个表面之间没有明显的差异。

[0219] 比较例C2:

[0220] 将0.010英寸(0.0254cm)厚有机硅聚脲弹性体膜(按照美国专利5,512,650中的实施例6制备)暴露于当用UV POWER PUCK II(购自美国弗吉尼亚州斯特林(EIT Inc., Sterling, VA, USA))测量时输出为约 $3.8\text{mW}/\text{cm}^2$ 的15W杀菌灯(作为G15T8bi-pin购自日本三共公司(Sankyo Denki))下。在暴露48小时(剂量=约 $655\text{J}/\text{cm}^2$)之后,移除样本。将暴露表面的顶表面与聚脲弹性体的未暴露样本进行比较。在视觉上可以确定两个样本之间没有明显的差异。用带手套的手指轻扫表面不会损毁表面或将油性残留物转移到手套表面。