

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03811153.5

C09J 7/02 (2006.01)

C09J 7/04 (2006.01)

C09J 175/02 (2006.01)

C09J 183/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1326963C

[22] 申请日 2003.4.10 [21] 申请号 03811153.5

[30] 优先权

[32] 2002. 5. 16 [33] US [31] 10/147,015

[86] 国际申请 PCT/US2003/011232 2003. 4. 10

[87] 国际公布 WO2003/097757 英 2003. 11. 27

[85] 进入国家阶段日期 2004. 11. 16

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 斯蒂芬·W·巴尼

詹姆斯·P·迪齐奥

帕特里西亚·J·A·布兰特

贾尼丝·R·马诺瑞

朱迪斯·A·格林

[56] 参考文献

EP0380236A2 1990. 8. 1

CN1345197A 2002. 4. 17

EP0250248A2 1987. 12. 23

US6129964A 2000. 10. 10

US6072019A 2000. 6. 6

审查员 屠忻

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

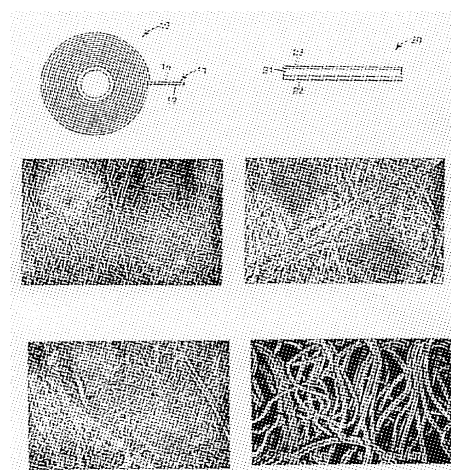
权利要求书 4 页 说明书 23 页 附图 3 页

[54] 发明名称

含有热塑性含硅树脂的聚合物的剥离涂层

[57] 摘要

本发明提供一种制品，其包括含有纤维材料的多孔基底；及置于该多孔基底的纤维材料上的剥离涂层；其中该剥离涂层包括热塑性含硅树脂聚合物。本发明提供一种制备制品的方法，该方法包括提供具有第一主表面和第二主表面的多孔背材；将压敏粘合剂涂覆到该多孔背材的第一主表面上；及将含有热塑性含硅树脂聚合物的水性分散体涂覆到该多孔背材的第二主表面上，以形成低粘合性的背胶。



1. 一种制品，其包括：

含有纤维材料的多孔基底，其中该纤维材料中含有的大于 75%的纤维的纤度小于 9 但尼尔；及

置于该多孔基底的纤维材料上的剥离涂层；

其中该剥离涂层包括热塑性含硅树脂聚合物，其包括至少约 30%的硅树脂链段，和 1-5%的羧酸部分；

其中所述热塑性含硅树脂聚合物沉积自含水组合物；和

其中所述剥离涂层渗入纤维材料顶部不超过 20%。

2. 一种制品，其包括：

含有聚合薄膜和置于其上的纤维层的背材，其中该纤维材料中含有的大于 75%的纤维的纤度小于 9 但尼尔；

置于该背材的聚合薄膜上的压敏粘合剂；及

置于该背材的纤维层上的低粘合性背胶；

其中该低粘合性背胶包括含水的热塑性含硅树脂聚合物，其包括至少约 30%的硅树脂链段，和 1-5%的羧酸部分；

其中所述热塑性含硅树脂聚合物沉积自含水组合物；和

其中所述低粘合性背胶渗入纤维层顶部不超过 20%。

3. 如权利要求 2 所述的制品，其中该聚合薄膜与该纤维层间的粘合强度大于叠置胶带的低粘合性背胶与压敏粘合剂间的粘合强度。

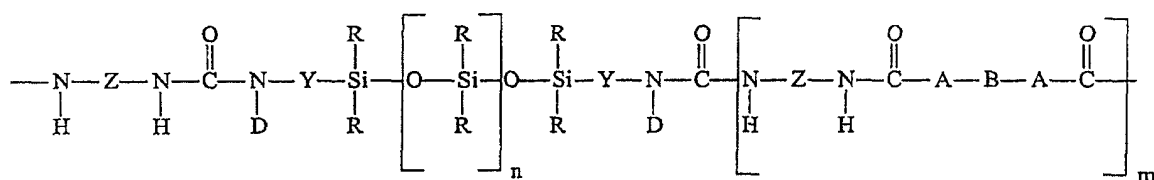
4. 如权利要求 3 所述的制品，其中纤维层至少 90%的纤维的纤度小于 9 但尼尔。

5. 如权利要求 2 所述的制品，其中该低粘合性背胶置于背材上，其涂层重量不大于 2.0 g/m^2 。

6. 如权利要求 2 所述的制品，其中该热塑性含硅树脂聚合物包括硅树脂聚脲。

7. 如权利要求 2 所述的制品，其中大量的低粘合性背胶置于该纤维层的顶部。

8. 如权利要求 2 所述的制品，其中该热塑性含硅树脂聚合物包括下面的重复单元：



其中：Z 是选自亚苯基、亚烷基、亚芳烷基和亚环烷基的二价基团；

Y 是 1~10 个碳原子的亚烷基基团；

R 至少 50%是甲基，其余 100%是选自 2~12 个碳原子的单价烷基、取代的具有 2~12 个碳原子的烷基、乙烯基、苯基和取代的苯基的 R 基团；

D 选自氢、1~10 个碳原子的烷基和苯基；

B 选自亚烷基、亚芳烷基、亚环烷基、亚苯基、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷，聚四氢呋喃、聚己二酸亚乙基酯、聚己酸内酯、聚丁二烯及其混合物，及一种基团，该基团形成含有 A 的杂环环结构，和 B 包括羧酸部分；

A 选自 -O- 和 $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{G} \end{array}$

其中 G 选自氢、1~10 个碳原子的烷基、苯基和，一种基团，该基团形成含有 B 的杂环环结构；

"n"是 10 或更大的数，及

"m"是除 0 外可达 25 的数。

9. 如权利要求 2 所述的制品，其中该压敏粘合剂是非酸性的压敏粘合剂。

10. 如权利要求 2 所述的制品，其是尿布带形式。

11. 如权利要求 2 所述的制品，其中该纤维层包括疏水性材料。

12. 一种制备制品的方法，该方法包括：

提供包括纤维材料的多孔基底，其中该纤维材料中含有的大于 75% 的纤维的纤度小于 9 但尼尔；及

将包括热塑性含硅树脂的含有至少约 30% 硅树脂链段和 1-5% 羧酸离子部分的聚合物的水性分散体涂覆到多孔基底的表面上，以形成置于该多孔基底的纤维材料上的剥离涂层，

其中剥离涂层渗入纤维材料顶部不超过 20%。

13. 一种制备制品的方法，该方法包括：

提供含有纤维材料的具有第一主表面和第二主表面的多孔背材，其中该纤维材料中含有的大于 75% 的纤维的纤度小于 9 但尼尔；

将压敏粘合剂涂覆到该多孔背材的第一主表面上；及

将含有热塑性含硅树脂的含有至少约 30% 硅树脂链段和 1-5% 羧酸离子部分的聚合物的水性分散体涂覆到该多孔背材的第二主表面上，以形成低粘性背胶，

其中低粘性背胶渗入多孔背材顶部不超过 20%。

16. 一种包括尿布带的尿布，其包括：

含有纤维材料的多孔基底，其中该纤维材料包括纤维的大于 75% 的纤度小于 9 但尼尔；及

置于该多孔基底的纤维材料上的剥离涂层；

其中该剥离涂层包括热塑性含硅树脂聚合物，其包括至少约 30%

的硅树脂链段；和 1-5%羧酸部分；

其中所述热塑性含硅树脂聚合物沉积自含水组合物；和

其中所述剥离涂层渗入纤维材料顶部不超过 20%。

含有热塑性含硅树脂的聚合物的剥离涂层

发明背景

半个世纪来一直使用粘性和压敏粘合(PSA)材料。其产品形式可以是胶带、标贴和其它类型的粘合剂涂覆薄片，且必须防止在其它表面具有粘合性。因此，胶带通常以其自身背材缠绕在辊上，而标贴通常层压在可分离薄片上，以防止其与其它表面粘合，同时也防止被空气中的灰尘和其它污染物所污染。

为防止成卷胶带打开，而将粘合剂转移到胶带的背材，通常使胶带背材带有低粘合性背胶(LAB)。相似地，粘合剂涂覆的标贴通常层压于其上的可分离薄片或衬垫带有剥离涂层，从而可容易地从标贴上除去衬垫。这种 LAB 或剥离涂层预期可对粘合剂提供适合的可分离水平，并具有耐老化性，从而可分离水平在一段时间内保持在相对预定水平。

各种具有较低临界表面张力的聚合物如硅树脂、含氟聚合物和长烷基支链聚合物被用作剥离涂层(例如 LAB)。长烷基支链聚合物是蜡状化合物，其可用于制备中等可分离值的剥离涂层，这对 PSA 胶带是特别适用的。剥离涂层的专利也公开了硅树脂聚脲的使用。适合的硅树脂聚脲聚合物通常包括聚二甲基硅氧烷的无规链段物、聚环氧乙烷或聚环氧丙烷的软质链段物和低分子量二胺/二异氰酸酯产品的硬质链段物。这些可以是水性或溶剂性聚合物，并且通常可涂覆到非孔薄膜上。

然而需要低粘合性背胶涂层，其可涂覆到多孔背材上，如非纺织聚丙烯背材。

附图简要说明

图 1 是成卷的本发明粘合制品的示意性侧视图。

图 2 是本发明的粘合制品的放大剖视图。

图 3 是扫描电子显微图，表明在涂覆本发明的剥离涂层之前背材纤维表面的常见部分。

图 4 是扫描电子显微图，表明按实施例 2 所述制备的本发明的粘合制品的纤维表面常见部分。

图 5 是扫描电子显微图，表明按实施例 3 所述制备的本发明的粘合制品的纤维表面常见部分。

图 6 是扫描电子显微图，表明按美国专利第 6,129,964(Seth)号所述制备的粘合制品的纤维表面常见部分。

发明概述

在纺织工业中多种粘合制品尤其是粘扣带包括多孔基底，其通常是包括聚合薄膜及置于其上的纤维层的多孔背材。剥离涂层不易涂覆到这种多孔基底上。例如，硅树脂聚脲聚合物的溶剂性分散体通常吸附进多孔基底中，这大大降低了剥离涂层的功效。本发明解决与粘合制品尤其是粘扣带相关的问题，这些制品包括多孔基底，如包括纤维材料的背材。

在一个实施方案中，本发明提供一种制品，其包括：含有纤维材料的多孔基底；及置于该多孔基底的纤维材料上的剥离涂层。该剥离涂层包括水性热塑性含硅树脂聚合物，其包括至少约 30%的硅树脂链段。本文中，“水性”指在水性分散体中或从其中得到的聚合物，其中至少 85%的分散体稀释介质是水，其余由溶剂组成；“热塑性”是指聚合物在一定温度范围内可重复地通过加热软化及通过冷却硬化，而分子不会发生明显的降解，并且在软化状态下可挤压成型；“硅树脂链段”指式-O-SiR₂-的二有机硅氧烷重复单元。

在另一个实施方案中，本发明提供一种制品，其包括：含有聚合

薄膜和置于其上的纤维层的背材；置于该背材的聚合薄膜上的压敏粘合剂；及置于该背材的纤维层上的低粘合性背胶。该低粘合性背胶包括热塑性含硅树脂聚合物。该热塑性含硅树脂聚合物是包括至少约30%的硅树脂链段的水性聚合物。

在另一个实施方案中，本发明提供一种制品，其包括：含有纤维材料的多孔基底，其中该纤维材料包括纤维，其中纤度小于9的纤维大于75%；及置于该多孔基底的纤维材料上的剥离涂层；其中该剥离涂层包括热塑性含硅树脂聚合物，其中该热塑性含硅树脂聚合物包括至少约30%的硅树脂链段。

在另一个实施方案中，本发明提供一种制品，其包括：含有聚合薄膜和置于其上的纤维层的背材；置于该背材的聚合薄膜上的压敏粘合剂；及置于该背材的纤维层上的低粘合性背胶。该纤维层包括纤维，其中纤度小于9的纤维大于75%。该低粘合性背胶包括热塑性含硅树脂聚合物。

在另一个实施方案中，本发明提供一种制品，其包括：含有纤维材料的多孔基底，其中该纤维材料包括纤维，其中纤度为5或更少的纤维至少为90%；及置于该多孔基底的纤维材料上的剥离涂层；其中该剥离涂层包括热塑性含硅树脂聚合物，其中该热塑性含硅树脂聚合物包括至少约30%的硅树脂链段。

在另一个实施方案中，本发明提供一种制品，其包括：含有聚合薄膜和置于其上的纤维层的背材；置于该背材的聚合薄膜上的非酸性压敏粘合剂；及置于该背材的纤维层上的低粘合性背胶。该纤维层包括纤维，其中纤度为5或更少的纤维至少为90%。该低粘合性背胶包括热塑性含硅树脂聚合物。

本发明提供制备制品的方法，其包括：提供包括纤维材料的多孔

基底；及将包括热塑性含硅树脂聚合物的水性分散体涂覆到多孔基底的表面上，以形成置于该多孔基底的纤维材料上的剥离涂层。

在另一个实施方案中，本发明提供制备制品的方法，其包括：提供具有第一主表面和第二主表面的多孔背材；将压敏粘合剂涂覆到该多孔背材的第一主表面上；及将热塑性含硅树脂聚合物的水性分散体涂覆到该多孔背材的第二主表面上，以形成低粘合性背胶。优选地，如上所述该多孔背材包括聚合薄膜和置于其上的纤维层。

本文中，"低粘合性背胶"或"LAB"指剥离涂层，优选是薄膜，其对粘合剂如压敏粘合剂(PSA)表面出较低的粘合性，从而在粘合剂和剥离涂层界面间基本上可发生分离。剥离涂层可用在粘合剂胶带卷中，其中胶带自身缠绕，使用时需要打开胶带卷。这种剥离涂层通常称为 LAB。剥离涂层也可用作其它粘合制品的"衬垫"，如标贴或医用绷带，其中粘合制品通常是薄片状结构，与卷结构不同。

本文中，"水性分散体"是组合物，其包括在水中可分散、部分溶解或容易溶解的组合物。因而，"分散体"在本文中包括"溶液"。

优选实施方案详细说明

本发明在多孔基底上提供有效的剥离涂层，尤其是在包括纤维材料的多孔基底上。更特别地，本发明在背材上提供有效的低粘合性背胶，其包括其上置有纤维层的聚合薄膜和置于背材的聚合薄膜上的压敏粘合剂。这种基底可用于多种粘合制品中，如粘扣带、绷带、标贴等。本发明的粘合制品通常是用于纺织工业中的粘扣带(即纺织胶带)。

在某些实施方案中，本发明在多孔背材上提供 LAB，其相对表面上置有 PSA。例如，背材包括聚合薄膜和纤维层，PSA 置于聚合薄膜上，LAB 置于背材的纤维层上。本发明的 LAB(或剥离涂层)包括热塑性含硅树脂聚合物，优选是硅树脂聚脲聚合物。下面的说明适用于

剥离涂层和 LAB，尤其是剥离涂层。

优选地，大量(即大于 50%)的剥离涂层(例如低粘合性背胶)置于基底(例如背材)的纤维材料(例如纤维层)的上部。更优选地，剥离涂层(例如 LAB)渗透进纤维层不超过(即不深于)上部的 20%。纤维材料的"上部"指在基底最上方区域的纤维。

一般地可通过涂覆水基体系(即水性分散体)中的聚合物来实现。即本发明的剥离涂层组合物能够分散在水中并从中涂覆，尽管它们也能够分散在有机溶剂或有机溶剂和水的混合物中并从中涂覆。尽管仍有使用，但在溶剂基体系(即溶剂性分散体)中的相同聚合物通常渗透进多孔背材中的更多，从而降低了剥离涂层的功效。

优选地，剥离涂层(例如低粘合性背胶)置于背材上，其涂层重量不大于 2.0 克/平方米(g/m^2)。更优选地，涂层重量不大于约 1.5g/m^2 ，最优选大于约 1.2g/m^2 。一般地，如实施例部分中所述，涂层重量足以防止高度的纤维分层。优选地，这是指涂层重量至少约为 0.75g/m^2 ，更优选至少约为 1.0g/m^2 。

明显地，本发明的剥离涂层(例如低粘合性背胶)可提供粘合制品，其中聚合薄膜与纤维层间的粘合强度(当使用这种背材时)大于叠置胶带的低粘合性背胶与压敏粘合剂间的粘合强度。这可通过实施例部分中所述的纤维分层试验来证实，其中纤维分层评价为中等、轻度或没有分层。

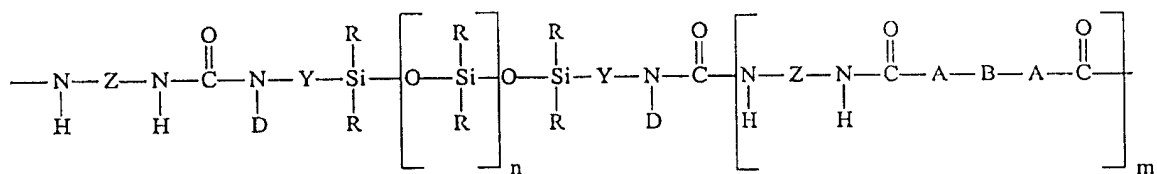
本发明的热塑性含硅树脂聚合物剥离涂层包括热塑性含硅树脂聚合物。这种聚合物的实例公开于美国专利第 5,214,119(Brandt 等)、5,290,615(Tushaus 等)、5,461,134(Leir 等)和 5,512,650(Leir 等)号中，也公开于欧洲专利第 0 380 236 B1(Leir)号中。

热塑性含硅树脂聚合物的特定实例是溶剂性硅树脂聚脲，其实例公开于美国专利第 5,512,650(Leir 等)号中。

热塑性含硅树脂聚合物的另一特定实例是水性或水分散性硅树脂聚脲，其实例公开于 EP 专利第 0 380 236 B1 (Leir)号中。

优选地，按聚合物总重量计，含硅树脂聚合物包括至少约 30%(wt-%)的硅树脂链段。即聚合物的总重量由至少约 30 wt-%的-OSiR₂-链段组成。对于制备聚合物的材料以前没有认识，可以通过分析技术组合来确定聚合物链段的组成，如质谱和核磁共振谱。

在某些溶剂性和水性实施方案中，硅树脂聚脲是有机聚硅氧烷-聚脲嵌段共聚物，其包括下面的重复单元(式 I)：



其中：Z 是选自亚苯基、亚烷基、亚芳烷基和亚环烷基的二价基团；

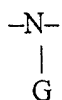
Y 是 1~10 个碳原子的亚烷基基团；

R 至少 50%是甲基，其余 100%是选自 2~12 个碳原子的单价烷基、2~12 个碳原子的取代的烷基、乙烯基、苯基和取代的苯基的 R 基团；

D 选自氢、1~10 个碳原子的烷基和苯基；

B 选自亚烷基、亚芳烷基、亚环烷基、亚苯基、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷，聚四氢呋喃、聚己二酸亚乙基酯、聚己酸内酯、聚丁二烯、其混合物及一种基团，该基团形成含有 A 的杂环环结构，并且在水可分散形式下含有足量的处于链中或侧铵根离子或侧羧酸根离子，从而使嵌段共聚物为水可分散的(其中这种水可分散的嵌段共聚物优选的离子含量不大于约 15%)；

A 选自-O-和



其中 G 选自氢、1~10 个碳原子的烷基、苯基和一种基团，该基团形成含有 B 的杂环结构；

"n"是 10 或更大的数字，及

"m"是除 0 外可达 25 的数字。

上述的有机聚硅氧烷-聚脲嵌段共聚物具有与聚硅氧烷相关的常规优异物理性能，如低玻璃态转变温度、高热和氧化稳定性、耐 UV、低表面能和疏水性、良好电性能和对多种气体的高渗透性、其它所需要的性能，如优异的机械性能和弹性。

有机硅氧烷-聚氨酯嵌段共聚物是(AB)_n 型嵌段共聚物，其可通过双功能性有机聚硅氧烷胺(可产生软质链段)与二异氰酸酯(可产生硬质链段)缩合得到，其可以包括双功能性链扩充剂，如双功能性胺或醇或其混合物。

在优选的嵌段共聚物中，Z 选自六亚甲基、亚甲基双(亚苯基)、异佛乐酮、四亚甲基、环亚己基和亚甲基二亚环己基，R 是甲基。

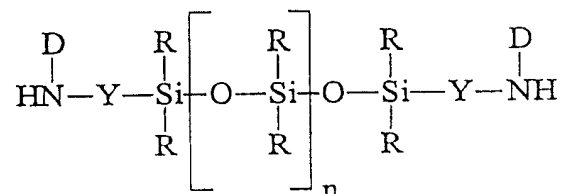
制备溶剂性有机聚硅氧烷-聚脲嵌段共聚物的方法公开于 US 5,512,650 (Leir 等)中。简言之，该方法包括在有机溶剂中在惰性气氛中使硅树脂二胺与至少一种二异氰酸酯在可选择的达到 95wt.%的链扩充剂存在下聚合。

制备水性有机聚硅氧烷-聚脲嵌段共聚物的方法公开于 EP 专利第 0 380 236 B1 (Leir)号中。简言之，该方法包括在沸点低于 100°C 的水溶性溶剂中在惰性气氛中使硅树脂二胺与至少一种二异氰酸酯在可选择的达到 95wt.%的链扩充剂存在下聚合。

本发明所述的水性有机聚硅氧烷-聚脲嵌段共聚物由 EP 专利第 0

380 236 B1 (Leir)号中所述的相同链段制成。然而, 本发明包括制备聚合物的其它方法。当聚合物中包括二氨基酸时这种其它方法是特别适用的。简言之, 其它方法包括: 首先使硅树脂二胺和可选择的链扩充剂与至少一种二异氰酸酯在沸点低于 100°C 的水溶性溶剂中在惰性气氛中反应来制备低聚物的异氰酸酯封端溶液。中和后的二氨基酸链扩充剂的水溶液与低聚混合物反应, 从而得到聚合物。然后从分散体中蒸馏溶剂, 产生的水作为分散介质。

硅树脂二胺优选具有下面的通式(式 II):



其中 R、Y、D 和 n 按上面式 I 中的定义。二异氰酸酯优选具有 OCN-Z-NCO (式 III) 的分子结构, 其中 Z 按上面式 I 中的定义。

二胺与二异氰酸酯的摩尔比通常约为 1: 0.95~1: 1.05。链扩充剂通常选自二胺、二羟基化合物及其混合物。当考虑到有机聚硅氧烷-聚脲嵌段共聚物的水性形式时, 至少一种所述的链扩充剂含有至少一种选自处于链中或侧胺和侧羧酸的基团, 选择的所述基团的数量应使得一旦离子化时所述的嵌段共聚物优选的离子含量为~15%; 及离子化所述的有机聚硅氧烷-聚脲嵌段共聚物。用于水性有机聚硅氧烷-聚脲嵌段共聚物的通常二氨基酸链扩充剂是 2,5-二氨基戊酸、2,6-二氨基戊酸或二氨基苯甲酸。在某些实施方案中, 至少约 0.5wt% 的羧酸根阴离子是获得稳定的分散体所需要的, 在某些实施方案中 1-5% 是优选的。

用于反应中的二异氰酸酯可以是亚苯基二异氰酸酯(如甲苯二异氰酸酯或 p-亚苯基二异氰酸酯), 六亚甲基二异氰酸酯, 亚芳烷基二异氰酸酯 (如亚甲基双(苯基异氰酸酯)或四甲基二甲苯二异氰酸酯), 或

亚环烷基二异氰酸酯(如异佛乐酮二异氰酸酯), 亚甲基双(环己基)二异氰酸酯, 或环己基二异氰酸酯。

制备式 II 的有机聚硅氧烷二胺的方法也公开于 EP 专利第 0 380 236 B1 号和美国专利第 5,512,650 号中。

EP 专利第 0 380 236 B1 号中所述的水可分散的(即水性)聚合物包括本发明的方法改进, 其使用低沸点的水溶性溶剂。适合的溶剂包括 2-丁酮, 四氢呋喃, 异丙醇或其混合物。含酸的硅树脂嵌段共聚物在溶液中通过用化学计量量的胺、碱金属碱(如氢氧化钠)或三乙胺进行离子化。如果在特定应用中需要, 那么含胺或含羧酸基团的聚合物可以未离子化形式使用并从溶剂中涂覆。

可选择的添加剂

其它化合物或添加剂可以加到本发明包括溶剂性或水性热塑性含硅树脂聚合物的剥离涂层组合物中, 以增强或得到特定的性能。适合的可选择添加剂优选是不干涉薄膜形成和本发明的剥离涂层组合物的可分离性能的添加剂。可选择的添加剂优选选自交联剂; 消泡剂; 流平剂; 着色剂(例如染料或颜料); 用于某些基底的粘合促进剂; 增塑剂, 触变剂; 流变改性剂; 生物杀灭抗菌剂; 抗蚀剂; 抗氧化剂; 光稳定剂(UV 吸收剂); 表面活性剂/乳化剂; 扩充剂(例如聚合物或聚合乳液, 增稠剂, 填充剂); 尤其是水性时, 薄膜形成剂(例如, 有助于薄膜形成的接合有机溶剂); 及其混合物。

扩充剂中特别有用的可选择的添加剂包括增稠剂, 其可加到本发明的剥离涂层中, 其量应对形成的剥离涂层的可分离性能没有明显的不利影响。分散体粘度的提高通常是增稠剂浓度、聚合度和化学组成的函数。适合的商业上可得到的水性增稠剂实例是 Rohm & Haas, Philadelphia, PA 的 ACRY SOL 6038A、Dow Chemical 的 POLYPHOB E 101 和 Elementis, Heightstown, NJ 的 RHEOLATE 420。适合的商业

上可得到的溶剂性增稠剂实例是 Aldrich Chemical 的聚丙烯酸。

扩充剂中其它有用的可选择的水性添加剂可以是聚合乳液形式。适合的商业上可得到的聚合物乳液实例包括 Air Products, Inc., Allentown, PA 的乙酸乙烯酯/乙烯共聚物乳液。

本发明的水性聚合物可从有机溶剂、水或其混合物(即载体溶剂)中涂覆;然而,优选从水中涂覆。从水中涂覆通常对于提供其中如上所述剥离涂层主要是在背材上部的制品是重要的。此外,除了经济外提供聚合物水性分散体的剥离涂层还可减少制造中许多与有机溶液和分散体相关的常见问题,如有机溶剂对待涂覆表面的不利作用、臭味和其它环境问题。

在剥离涂层组合物中所需聚合物的浓度取决于涂覆方法、所需的最终涂层厚度及基底的多孔性。一般地,本发明的剥离涂层组合物以约 5%~50%的固体、任选约 10%~30%的固体来涂覆。

剥离涂层组合物可以利用常规涂覆技术涂覆到适合基底,如缠线棒、直接照相凹版印刷、照相凹版、逆转辊、气刀涂布和拖刀涂覆。涂层可在室温、高温或其组合下干燥,只要背材材料能承受高温。一般地,高温约为 60°C~130°C。

基底和可分离的涂覆材料

本发明的剥离涂层可用于各种形式,如压敏粘合剂(PSA)胶带的低粘合性背胶(LAB)。例如,如图 1 所示,一卷胶带 10 包括柔性背材 11、涂覆在背材一个主表面 12(即第一主表面)上的压敏粘合剂、及在背材相对主表面 14(即第二主表面)上的剥离涂层。剥离涂层可从上述成分形成。胶带缠绕在辊上,使得压敏粘合剂与剥离涂层可分离地接触。图 2 是一段胶带 10(图 1)的分解剖视图。如图 2 所示,胶带 20 包括背材 21,压敏粘合剂 22 和剥离涂层(或 LAB)23。LAB 23 使得对压

敏粘合剂的粘合比其上涂覆压敏粘合的背材表面低。这使得可以从辊打开胶带，而不会使压敏粘合剂从背材偏移或转移走。另一种形式是转移胶带，其包括处于两个可分离衬垫间的压敏粘合剂薄膜，至少一个衬垫用上述的剥离涂层组合物涂覆。

本发明的组合物一般可用作多孔基底(可以是薄片或纤维或成型物体)的剥离涂层。优选的基底可用于压敏粘合制品，如胶带，标贴，绷带等。组合物可涂覆到柔性或非柔性背材材料的至少一种主表面，然后干燥。

本发明的剥离涂层(或 LAB)的特别优选的制品是胶带，标贴，绷带，尿带和医用级胶带。例如，一种优选的制品是尿带，其包括其上置有纤维层的聚合薄膜，这使得胶带薄、柔软和舒适。因而，优选地背材柔软、柔韧、舒适和有韧性。一般地，这种背材足够强，所以当拉开时不易撕破，用作尿带时足够柔软，所以不会使使用者产生不适。

优选的基底表现出所需的性能组合，如水汽传递、柔软、舒适、模数强度、质地、外观、可加工性和强度。性能的特定组合通常可根据所需的应来来测定。例如，在多种应用中，织物具有较低的模数强度，这对于所需的应用和以卷或片状形式分配是足够强的。

织物、非织物或针织材料通常用于多孔基底中。有用的柔软基底包括用合成纤维或天然材料如棉或其混合物形成的纺织物。任选，基底可是非纺织物，如合成或天然纤维或其混合物的梳理、纺粘、纺丝、气纺和接缝粘合织物。

优选地，多孔基底包括纤维层，其包括疏水性纤维。在某些实施方案中，纤维从选自聚丙烯、聚乙烯、聚酯、尼龙及其组合的材料制得。该纤维层通常置于聚合薄膜上并与其粘合。聚合薄膜通常从聚丙烯

烯、聚乙烯或聚丙烯/聚乙烯共聚物制备。

优选地，纤维材料包括大于 75%的纤度小于 9、优选为 5 或更小、更优选为 3 或更小、最优选为 2 或更小的纤维，更优选至少为 90%。纤度指 9000 米长的纤维的重量(克)。

相比而言，美国专利第 6,129,964 (Seth)号公开了纤度为 15 及以上纤维材料的用途。当使用包括纤度为 9 的纤维的纤维材料时，生成的产品具有较小的最优化性能，其剥离为 180°(即超过"中等"纤维分层)。此外，如图 6(和比较例 C3)所示，使用美国专利第 6,129,964 (Seth)号的背材时，大量的溶剂性低粘性背胶没有停留在纤维表面上部，即其通常渗透进纤维材料中，这作为可分离材料一般是无效的。

在某些实施方案中，特别适用于尿带的背材材料其在机器或交叉方向的抗张强度至少约为 8 牛顿/厘米(N/cm)，在机器或交叉方向的 Elmendorf 撕裂强度至少约为 50 克/ply。

压敏粘合剂可以是任何公知的材料，其通常涂覆到背材材料上。一般地，压敏粘合剂用于胶带中，其中胶带包括背材(或基底)及压敏粘合剂。在没有手指压力时压敏粘合剂可永久粘合。压敏粘合剂可与底漆、增稠剂、增塑剂等一起使用。压敏粘合剂优选在正常干燥状态下有足够粘性，并且在粘合、结合、拉伸、弹性及强度之间有所需要的平衡。

本发明的剥离涂层对于各种常规压敏粘合剂如天然橡胶基、丙烯酸、粘性嵌段共聚物及其它合成膜弹性材料能够提供有效分离。优选地，压敏粘合剂是非酸性的。即其不包括酸性成分，也不能从酸性单体如酸性丙烯酸酯制备，但是需要时可以使用丙烯酸酰胺。特别优选的压敏粘合剂是嵌段共聚物，如在尿带中所用的那些(即尿带粘扣)。这种粘合剂的实例公开于美国专利第 5,019,071 (Bany 等)、5,453,319

(Gobran)和 5,468,237 (Miller 等)号中。

本发明由下面的实施例阐明。可以理解特定的实施例、材料、量及步骤被用来解释本发明的范围和精神。除非别有所指，所有的份数和百分数均指重量，所有的分子量均为数均(Mn)分子量。

试验方法

打开力

该试验测量打开一卷压敏粘合胶带所需的力。根据 ASTM D 3811 的变形测量打开力值。在 21°C(70°F)和 50%相对湿度的常温和湿度室内老化胶带样品 24 小时。从自由滚动的辊上打开三圈胶带，该卷胶带以打开设备的锭子为中心取代 Instron 试验机(可从 Instron Corporation 得到)上的下钳。折叠胶带的自由端形成扣环，将扣环夹在 Instron 试验机上的上钳上。以 50.8cm/min(20 英寸/分钟)的速率打开 15.2cm(6 英寸)的胶带，记录平均剥离值。同时测量胶带的打开力，该胶带已在 49°C 的强风对流炉中老化 15 天，以模拟长期自然老化。结果记录成克/2.54cm 宽，取三次独立测试的平均值。

纤维分层

在上述加热老化打开试验中，当一层胶带从下层相连层剥离时，视觉检测纤维分层水平或纤维脱落。如果有高度分层和再粘合明显下降，那么观察记录成“有”，如果有明显的分层和某种程度的再粘合下降，那么记录成“中等”，如果有小量的纤维分层和极小的再粘合下降，那么记录成“轻度”，如果没有观察到纤维分层和再粘合下降，那么记录成“没有”。

90 度剥离再粘合

该试验测量粘合剂侧的纤维污染度，当从相同的另一层胶带除一层胶带时污染会产生任何分层或从非纺织层纤维脱落。使用双涂覆的粘合剂胶带将一片光滑的聚乙烯薄膜(330 微米厚)与钢板(5.1cm 宽

×12.7cm 长)牢固结合。在上述打开力试验中打开的 15.2cm 的胶带中心放置, 粘合剂向下放置在聚乙烯薄膜的表面上, 胶带用 2 kg 的橡胶辊辊压。将钢板放进支架中, 然后放进 Instron 恒速张力试验机的下钳中, 同时胶带的非粘合端用上钳固定。以 30.5cm/分钟的恒定十字速度移动上钳, 同时移动钢板, 从而使胶带相对于钢板保持 90 度角。测试在 21°C 的恒温和 50%的相对湿度下进行。将从聚乙烯薄膜除去污染的胶带所需的力记录成再粘合力。当从相邻层剥离一层时由于纤维脱落时引起的粘合剂层的污染, 表现出较高的纤维分层的胶带具有较低的再粘合力。测量胶带的再粘合力, 该胶带已在 49°C 的强风对流炉中老化 15 天, 以模拟长期自然老化。表中的再粘合数据结果记录成克/2.54cm 宽, 其结果代表两次独立测试的平均值。

涂层重量

剥离涂层的涂层重量用 x-射线荧光机(Oxford 3000, Oxford Inc., Abingdon, England)测量, 记录成克/平方米。

粘度

在室温下使用安装有 1 LV 锭子的 Brookfield 粘度计(60 转/分钟(rpm))测量某些可分离材料溶液的粘度。

实施例

实施例 1

通过在粉点式非纺织粘连布(50 克/平方米, 2 纤度, 19%粘连区)上挤压涂覆聚丙烯/聚乙烯混合物以提供非织物/薄膜层压背材而制得非纺织粘扣带。薄膜层的基重是 28 克/平方米。背材通常的纤维表面如图 3 所示。背材的非纺织布侧经电晕处理, 使其表面能约为 33 达因/cm, 然后用水基可分离材料涂覆。在环境室温(约 21°C)下利用下面过程制备可分离材料: 将 15 重量份的异佛乐酮二异氰酸酯(IPDI, Bayer Chemicals Pittsburgh, Pennsylvania)、340 重量份的异丙醇和 40 重量份的乙酸叔丁酯加到用氮气清洗过的反应容器中。将 14.7 重量份

的 JEFFAMINE ED600(Huntsman Performance Chemicals Houston, Texas)、64.2 重量份的硅树脂二胺(5200 Mn, 根据美国专利第 5,512,650 号的实施例 38 制备))和 20 重量份的异丙醇加到生成的溶液中。使混合物反应 10 分钟, 其后在 6 分钟内加入 200 重量份的水、6.02 重量份的赖氨酸盐酸盐和 7.1 重量份的三乙胺所成的溶液。然后加入 100 重量份的水。使混合物反应 30 分钟, 其后从溶液中蒸馏出 537 重量份的液体, 然后加入 70 重量份的水, 得到 30%的固态水分散体。

可分离材料用水稀释至 10%固体, 然后利用 QCH-Quad Channel 照相凹版辊(Consolidated Engravers Inc. Charlotte, NC)作为橡胶辊将其照相凹版涂覆在背材的非纺织物侧。取决于被涂覆背材的厚度, 两个辊间的咬合缺口为 25-75 微米。然后使涂覆的织物通过强制风炉, 并在 60°C~70°C 下干燥, 以从剥离涂层分散体中干燥水。得到的可分离材料中干涂层重为 0.87 克/平方米。

然后压敏粘合剂热熔涂覆在背材的薄膜侧上。粘合剂由 49.5% 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(KRATON 1119, Kraton Polymers Inc. Houston, Texas)、49.5% 烃树脂(WINGTACK Plus, Goodyear Chemicals Inc. Akron, Ohio)和 1% IRGANOX 1076 抗氧化剂(Ciba Specialty Chemicals Tarrytown, New York)混合而成。使用接触模具和约 180°C 的熔融温度下将粘合剂涂覆在背材上。粘合剂涂覆厚度约为 38 克/平方米。然后得到的非纺织粘扣带缠绕在辊上, 使缠绕张力尽可能低, 以得到稳定的辊。

实施例 2

除了可分离材料中干涂层重为 1.40 克/平方米外, 按实施例 1 制备非纺织粘扣带。通常的纤维表面如图 4 所示, 表明可分离成分基本上在纤维表面的上部, 这由覆盖纤维表面的光亮区域表示。

实施例 3

除了可分离材料按如下制备并用异丙醇作为溶剂涂覆外，按实施例 1 制备非纺织粘扣带。在反应容器中制备 11.85 重量份的 5,000 Mn 聚二甲基硅氧烷二胺(PDMS，根据美国专利第 5,512,650 号的实施例 38 制备)、0.15 重量份的 JEFFAMINE D4000 (Huntsman Performance Chemicals Houston, Texas)、0.79 重量份的 1,3-二氨基戊烷(DYTEK EP, DuPont Nylon Intermediates and Specialities Orange, Texas)和 85 重量份的 2-丙醇所成的溶液。在 25°C 下搅拌下于缓慢氮气清洗下将 2.21 重量份的异佛乐酮二异氰酸酯(IPDI, Bayer Chemicals Pittsburg, Pennsylvania)加到反应容器中。25°C 下将混合物物在氮气中搅拌 30 分钟。最终产物是链段聚合物与 79 wt.% PDMS、1 wt.% JEFFAMINE D4000、5.3 wt.% DYTEK EP 和 14.7 wt.% IPDI 所成制剂的透明均匀溶液(2-丙醇中 15%固体)。可分离材料的干涂层重为 1.35 克/平方米。当用溶剂基溶液涂覆时，比使用水基溶液需要更高的涂层重量，以避免较高的纤维分层。即使在较高涂层重量时，用溶剂基可分离材料制得的胶带也表现出一定的纤维分层。通常的纤维表面如图 5 所示，表明可分离成分渗透进纤维材料，而不是基本上在纤维表面的上部，这由覆盖纤维且与图 4 相比的不光亮区域表示。

下表 1 表明与用异丙醇作溶剂相同的硅树脂-脲可分离材料相比，用水基硅树脂-脲可分离材料涂覆的非纺织胶带被打开时没有表现出明显的纤维分层。

表 1

材料	剥离涂层	涂层重量 (gm/m²)	打开力(g/2.5cm)		再粘着(gm/2.5cm)		纤维分层
			开始	加热老化	开始	加热老化	
1	水基	0.87	46	75	914	887	轻度
2	水基	1.40	23	36	890	852	没有
3	溶剂基	1.35	55	117	837	790	中等

实施例 4

按实施例 1 制备非纺织粘扣带。

实施例 5

除了 40 重量份的硅树脂二胺、36 重量份的 JEFFAMINE ED600、25 重量份的异佛乐酮二异氰酸酯和 1.5 重量份的赖氨酸被用来制备可分离材料外，按实施例 1 制备非纺织粘扣带。可分离材料用水稀释至 10%固体以进行涂覆。

比较例 C1

除了可分离材料按美国专利第 5,356,706 号的实施例 1 制备外，按实施例 1 制备非纺织粘扣带。可分离共聚物材料的硅树脂含量为 13%。可分离材料用水稀释至 10%固体以进行涂覆。

比较例 C2

除了可分离材料按美国专利第 5,032,460 号的实施例 6 相似的方式制备外，按实施例 1 制备非纺织粘扣带。可分离共聚物材料的硅树脂含量为 21%。可分离材料用水稀释至 10%固体以进行涂覆。

比较例 C3

如美国专利第 6,129,964(Seth)号的实施例 1 和 2 所述，将纤度为 9 和 15 的非纺织布层压在聚乙烯-聚丙烯底板上。按实施例 3 中所述的将溶剂性可分离材料涂覆到纤维表面上作为背材。得到的纤维表面如图 6 所示，表明可分离成分渗透进纤维材料，而不是基本上在纤维表面的上部（箭头指明了可分离材料，由纤维上的光亮区域表示）。

实施例 6

按实施例 3 制备非纺织粘扣带。

下表 2 比较了本发明的水基硅树脂聚脲可分离材料与其它类型的可分离材料涂覆在非纺织胶带背材上时的性能。与用其它可分离材料

涂覆相同背材相比，用水基硅树脂-脲可分离材料涂覆的非纺织胶带被打开时没有表现出明显的纤维分层。表 2 中的可分离材料的干涂层重为 0.95~1.10 克/平方米。

表 2

材料	剥离涂层	打开力(g/2.5cm)		再粘着(gm/2.5cm)		纤维分层
		开始	加热老化	开始	加热老化	
4	水基	23	38	912	889	没有
5	水基	81	132	890	814	轻度
C1	水基	108	290	540	229	有
C2	水基	163	316	503	311	有
6	溶剂基	75	128	830	625	中等

实施例 7

按实施例 1 制备非纺织粘扣带。

实施例 8

除了用不同的背材作为胶带基底外，按实施例 1 制备非纺织粘扣带。通过使用湿可固化的聚氨酯粘合剂将 42 克/平方米带图案的梳理过的聚丙烯非纺织物(PGI Nonwovens Mooresville, North Carolina)挤出层压到 50 微米 PP/PE 共聚物(7C50, Dow Chemical Inc. Midland, Michigan)薄膜上来制备背材。

实施例 9

除了用不同的背材作为胶带基底外，按实施例 1 制备非纺织粘扣带。通过使用湿可固化的聚氨酯粘合剂将 32 克/平方米的 28 道尼龙编织的环状纺织物(Bocollina, Sitip s.p.a. Industrie Tessili Bergamo, Italy)挤出层压到 25 微米 LDPE 薄膜上来制备背材。

实施例 10

除了用不同的背材作为胶带基底外，按实施例 1 制备非纺织粘扣带。通过将 30 克/平方米水刺法聚酯(HEF 140-070, BBA Nonwovens Simpsonville, South Carolina)非纺织布挤出层压到 3 层共挤出的弹性薄膜上来制备,该薄膜由用 2%的 AMPACET 110313 (Ampacet Corp. Mt. VERNON, New York)的 TiO₂ 浓缩物染成白色的 102 克/平方米的 KRATON G1657 SEBS 嵌段共聚物(Kraton Polymers Inc. Houston, Texas)芯层和 2 微米的 7C50 PP/PE 抗冲共聚物表层组成。以 1mm 的机械带宽和 4 带/cm 的速度将层压层轻轻粘合在非纺织侧。

实施例 11

除了用不同的背材作为胶带基底外，按实施例 1 制备非纺织粘扣带。通过将 82 克/平方米的 9×28 道/2.5cm 的聚酯编织的环状纺织物 (Style 858028, Milliken Fabrics Spartanburg, South Carolina)挤出层压到 49 克/平方米的聚丙烯薄膜上来制备背材。

下表 3 表明本发明的水基硅树脂聚脲可分离材料可被涂覆在各种多孔非纺织和纺织背材上，而没有表现出明显的纤维分层。表 3 中可分离材料的涂层重量为 1.2-1.36 克/平方米。

表 3

材料	剥离涂层	打开力(g/2.5cm)		再粘着(gm/2.5cm)		纤维分层
		开始	加热老化	开始	加热老化	
7	水基	34	71	844	812	没有
8	水基	51	81	805	745	没有
9	水基	31	46	708	677	没有
10	水基	19	31	886	771	没有
11	溶剂基	22	40	764	809	没有

实施例 12

按实施例 1 制备非纺织粘扣带。

实施例 13

除了加入 2% Acrysol 6038A 聚丙烯酸酯 (Rohm & Haas Pittsburgh, Pennsylvania)以提高水基可分离材料溶液的粘度外, 按实施例 12 制备非纺织粘扣带。可分离材料用水稀释至 10%固体以进行涂覆。

实施例 14

除了加入 3% Acrysol 6038A 聚丙烯酸酯以提高水基可分离材料溶液的粘度外, 按实施例 12 制备非纺织粘扣带。可分离材料用水稀释至 10%固体以进行涂覆。

实施例 15

除了加入 4% Acrysol 6038A 聚丙烯酸酯以提高水基可分离材料溶液的粘度外, 按实施例 12 制备非纺织粘扣带。可分离材料用水稀释至 10%固体以进行涂覆。

实施例 16

按实施例 3 制备非纺织粘扣带。

实施例 17

除了加入 100 ppm 聚丙烯酸(450,000 Mw (重均), Sigma-Aldrich Chemical St. Louis, Missouri)以提高溶剂基可分离材料溶液的粘度外, 按实施例 16 制备非纺织粘扣带。可分离材料用异丙醇稀释至 10%固体以进行涂覆。

实施例 18

除了加入 180 ppm 聚丙烯酸(450,000 Mw (重均), Sigma-Aldrich Chemical St. Louis, Missouri)以提高溶剂基可分离材料溶液的粘度外, 按实施例 16 制备非纺织粘扣带。可分离材料用异丙醇稀释至 10%固

体以进行涂覆。

实施例 19

除了加入 300 ppm 聚丙烯酸(450,000 Mw (重均), Sigma-Aldrich Chemical St. Louis, Missouri)以提高溶剂基可分离材料溶液的粘度外,按实施例 16 制备非纺织粘扣带。可分离材料用异丙醇稀释至 10%固体以进行涂覆。

下表 4 表明本发明可分离材料溶液的粘度可随增稠剂的使用而变化,从而适于各种多孔背材。表 4 中可分离材料的涂层重量为 0.93-1.05 克/平方米。

表 4

材料	剥离涂层	粘度(厘泊)	打开力(g/2.5cm)		再粘着(gm/2.5cm)		纤维分层
			开始	加热老化	开始	加热老化	
12	水基	7	41	78	814	763	没有
13	水基	70	28	38	818	791	没有
14	水基	140	24	39	841	804	没有
15	水基	236	49	90	743	712	没有
16	溶剂基	20	89	119	749	705	中等
17	溶剂基	90	77	105	779	716	轻度
18	溶剂基	200	84	120	792	720	中等
19	溶剂基	400	130	182	740	678	中等

实施例 20-25 表明本发明的可分离材料可与各种压敏粘合剂一起使用。

实施例 20

按水基实施例 1 制备非纺织粘扣带。

实施例 21

除了较小凝结的粘合剂(中粘性)被涂覆在背材的薄膜侧之外, 按水基实施例 1 制备非纺织粘扣带。粘合剂由 49.5% 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(KRATON 1107, Kraton Polymers Inc. Houston, Texas)、49.5% 烃树脂(WINGTACK Plus, Goodyear Chemicals Inc. Akron, Ohio)和 1% IRGANOX 1076 抗氧化剂(Ciba Specialty Chemicals Tarrytown, New York)混合而成。使用接触模具和约 180°C 的熔融温度下将粘合剂涂覆在背材上。粘合剂涂覆厚度约为 38 克/平方米。然后得到的非纺织粘扣带缠绕在辊上, 使缠绕张力尽可能低, 以得到稳定的辊。

实施例 22

除了较小凝结的粘合剂(低粘性)被涂覆在背材的薄膜侧之外, 按水基实施例 21 制备非纺织粘扣带。粘合剂由 44.5% 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(KRATON 1107, Kraton Polymers Inc. Houston, Texas)、44.5% 烃树脂(WINGTACK Plus, Goodyear Chemicals Inc. Akron, Ohio)、10% ZONAREZ A-25 增稠剂(Arizona Chemical Jacksonville, Florida)和 1% IRGANOX 1076 抗氧化剂(Ciba Specialty Chemicals Tarrytown, New York)混合而成。使用接触模具和约 180°C 的熔融温度下将粘合剂涂覆在背材上。粘合剂涂覆厚度约为 38 克/平方米。然后得到的非纺织粘扣带缠绕在辊上, 使缠绕张力尽可能低, 以得到稳定的辊。

实施例 23

按溶剂基实施例 3 中所述的高粘性)制备非纺织粘扣带。

实施例 24

除了使用实施例 21 中所述的粘合剂(中等粘性)外, 按溶剂基实施例 3 中所述的制备非纺织粘扣带。

实施例 25

除了使用实施例 22 中所述的粘合剂(低粘性)外，按溶剂基实施例 3 中所述的制备非纺织粘扣带。

表 5

材料	粘合性	涂层重量 (g/m ²)	再粘着(gm/2.5cm)		纤维分层
			开始	加热老化	
20	高粘性	1.03	960	844	没有
21	中粘性	1.21	821	800	没有
22	低粘性	1.11	690	635	没有
23	高粘性	1.02	709	614	中等
24	中粘性	1.05	790	622	中等
25	低粘性	1.02	616	592	轻度

引述的所有专利、专利申请、出版物及电子材料以其全部内容作为参考。上述的详细说明和实施例仅为了清楚理解本发明，而不是限制本发明。本发明不限于上述的各种细节，本领域所属技术人员可在权利要求书限定的本发明内作出各种变化。

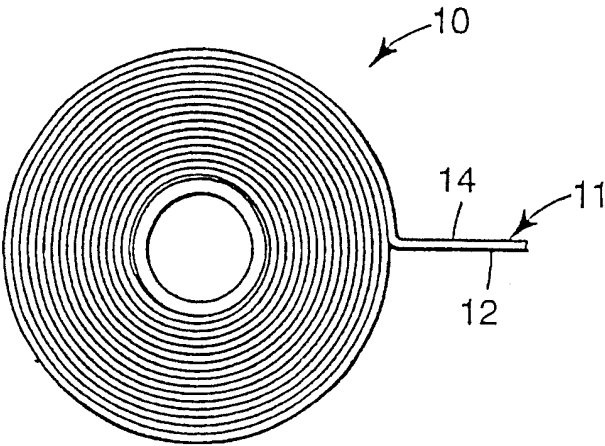


图1

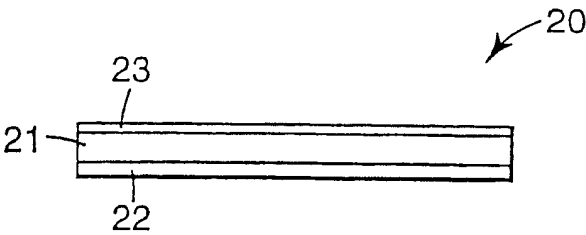


图2

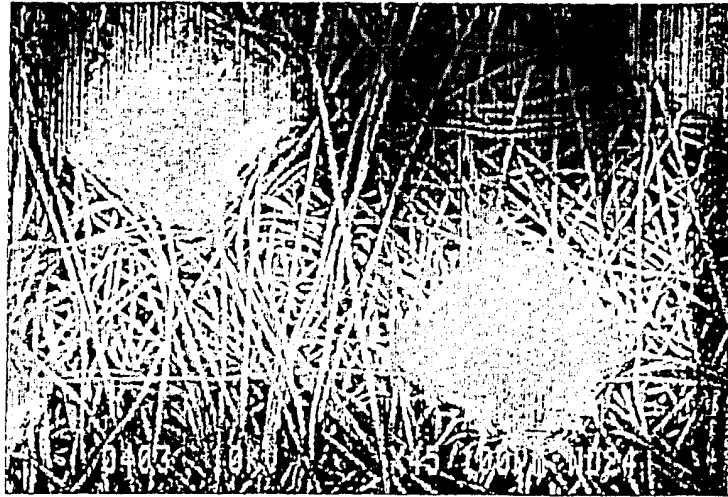


图3

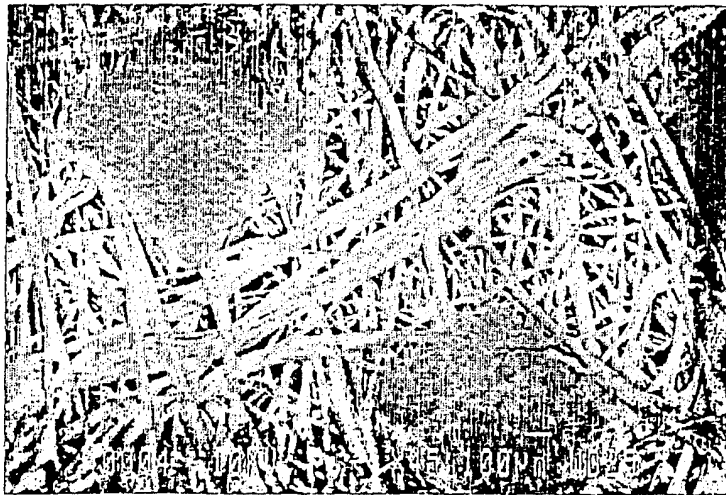


图4



图5

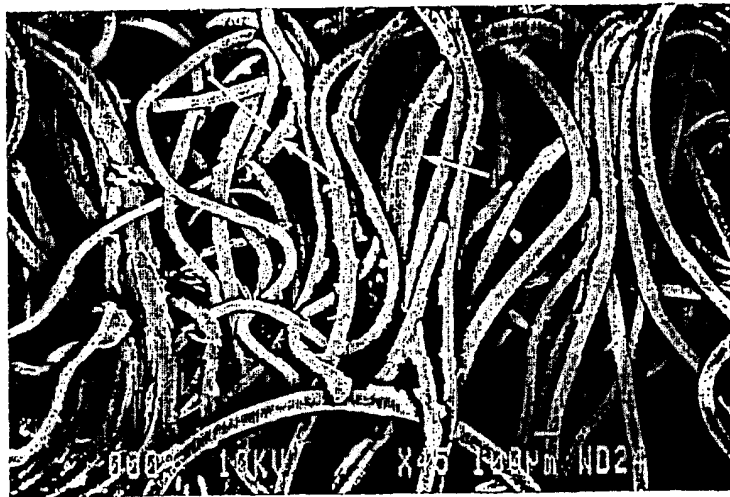


图6