



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101910228 A

(43) 申请公布日 2010.12.08

(21) 申请号 200880123013.0

C08J 5/02 (2006.01)

(22) 申请日 2008.12.16

C08L 33/04 (2006.01)

C08L 57/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

61/017,463 2007.12.28 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.06.25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/086951 2008.12.16

(87) PCT申请的公布数据

W02009/085740 EN 2009.07.09

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 拉梅什·C·库玛 特温·L·麦肯齐

卢盈裕

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 戚秋鹏

(51) Int. Cl.

C08F 292/00 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

纳米粒子、乙烯基单体和有机硅的共聚物

(57) 摘要

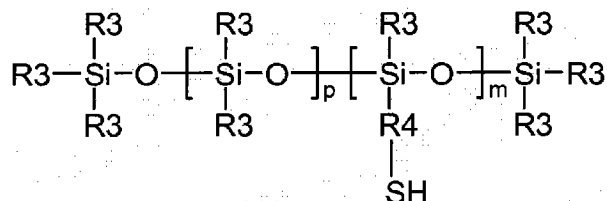
本发明涉及一种共聚物,其包含 (a) (甲基)丙烯酸酯官能化纳米粒子、(b) 乙烯基单体和 (c) 巯基官能化有机硅的反应产物。所述 (甲基)丙烯酸酯官能化纳米粒子选自二氧化硅纳米粒子、氧化锆纳米粒子、二氧化钛纳米粒子以及它们的组合。

1. 一种共聚物,包含以下物质的反应产物:

(a) (甲基)丙烯酸酯官能化纳米粒子,所述(甲基)丙烯酸酯官能化纳米粒子选自二氧化硅纳米粒子、氧化锆纳米粒子、二氧化钛纳米粒子以及它们的组合,

(b) 乙烯基单体,以及

(c) 由下式表示的巯基官能化有机硅:



其中:

p = 1 至约 1000,

m = 1 至约 40,

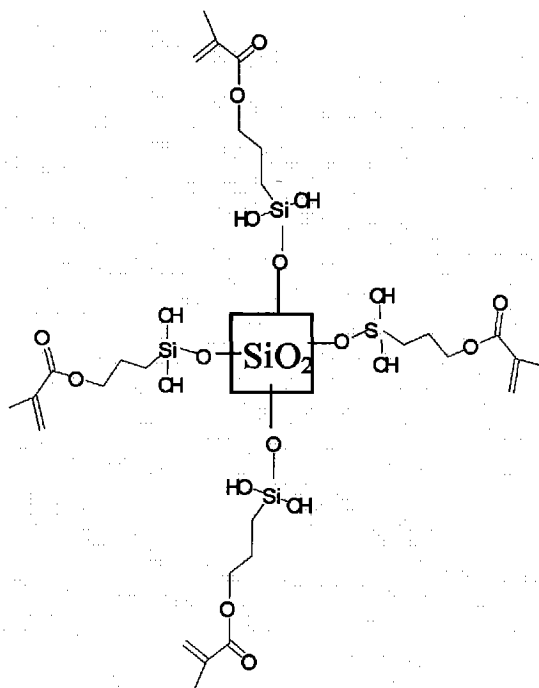
R3 为能够相同或不同的单价部分并且独立地选自烷基、芳基、烷芳基、烷氧基、烷基氨基、羟基和氟代烷基,以及

(d) R4 为能够相同或不同的二价连接基团并且独立地选自亚烷基、亚烷芳基和烷氧基亚烷基。

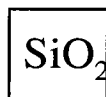
2. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述(甲基)丙烯酸酯官能化纳米粒子为二氧化硅纳米粒子。

3. 根据权利要求 2 所述的共聚物,其中所述(甲基)丙烯酸酯官能化纳米粒子为二氧化硅纳米粒子和 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的反应产物。

4. 根据权利要求 2 所述的共聚物,其中所述(甲基)丙烯酸酯官能化纳米粒子由下式表示:



其中,



表示二氧化硅纳米粒子。

5. 根据权利要求 2 所述的共聚物,其中所述纳米粒子具有介于约 5nm 和约 100nm 之间的平均粒径尺寸。

6. 根据权利要求 5 所述的共聚物,其中所述纳米粒子具有约 5nm、约 8nm 或约 20nm 的平均粒径尺寸。

7. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中 $p =$ 约 50 至约 200。

8. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中 $m =$ 约 2 至约 8。

9. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中 R3 为能够相同或不同的烷基。

10. 根据权利要求 9 所述的共聚物,其中 R3 为甲基。

11. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中 R4 为亚烷基。

12. 根据权利要求 11 所述的共聚物,其中 R4 为亚丙基。

13. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中 R3 为甲基,R4 为亚丙基, $p = 96$,并且 $m = 4$ 。

14. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述乙烯基单体选自(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸、丙烯腈、N- 乙烯基吡咯烷酮以及它们的混合物。

15. 根据权利要求 14 所述的共聚物,其中所述乙烯基单体选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸、丙烯腈、N- 乙烯基吡咯烷酮以及它们的混合物。

16. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述共聚物的所述乙烯基聚合链段具有约 500 至约 100,000 的平均分子量。

17. 根据权利要求 16 所述的共聚物,其中所述共聚物的所述乙烯基聚合链段具有约 4000 至约 8000 的平均分子量。

18. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中(甲基)丙烯酸酯官能化二氧化硅纳米粒子与乙烯基单体和巯基官能化有机硅的重量比为约 10 : 90 或更低。

19. 根据权利要求 18 所述的共聚物,其中(甲基)丙烯酸酯官能化二氧化硅纳米粒子与乙烯基单体和巯基官能化有机硅的所述重量比为约 5 : 95 或更低。

20. 根据权利要求 19 所述的共聚物,其中(甲基)丙烯酸酯官能化二氧化硅纳米粒子与乙烯基单体和巯基官能化有机硅的所述重量比为约 2 : 98。

21. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中巯基官能化有机硅与乙烯基单体的重量比介于约 10 : 90 和约 30 : 70 之间。

22. 一种组合物,其包含权利要求 1 所述的共聚物,其中所述组合物为可涂覆型。

23. 根据权利要求 22 所述的组合物,其中所述组合物为防粘涂层。

24. 一种制品,其包括具有一个或多个表面的基底,所述表面被涂覆了根据权利要求 22 所述的组合物。

25. 根据权利要求 24 所述的制品,其中所述基底包括纸张、金属薄片、金属箔、无纺布或热塑性树脂膜。

26. 根据权利要求 25 所述的制品,其中所述基底为纸片。

27. 根据权利要求 24 所述的制品,其中所述制品为隔离衬垫。

-
28. 一种包含柔性片材的涂层片材,所述柔性片材具有覆盖其第一主表面的至少一部分的根据权利要求 23 所述的防粘涂层和覆盖其第二主表面的至少一部分的粘合剂。
29. 根据权利要求 28 所述的涂层片材,其中所述积聚比率小于约 1.4。
30. 根据权利要求 29 所述的涂层片材,其中所述积聚比率介于约 1.1 和约 1.3 之间。

纳米粒子、乙烯基单体和有机硅的共聚物

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米粒子、乙烯基单体和有机硅的共聚物。

背景技术

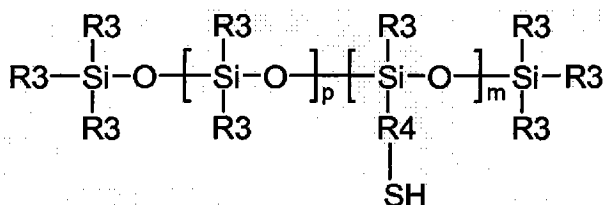
[0002] 在本领域中已知有机硅-乙烯基共聚物用作压敏粘合剂 (PSA) 产品的防粘涂层, 此有机硅-乙烯基共聚物包括那些具有乙烯基聚合物主链和有机硅侧基 (例如参见美国专利 No. 4, 728, 571 (Clemens 等人)) 以及那些具有有机硅聚合物主链和丙烯酸酯侧基 (例如参见美国专利 No. 5, 202, 190 (Kantner 等人)) 的有机硅-乙烯基共聚物。然而, 当这些防粘涂层经受相对较高的温度 (例如, 高于约 50°C 的温度) 时, PSA 产品中会积聚不期望的剥离力和片层去除力。

发明内容

[0003] 鉴于上述情况, 我们认识到本领域需要这样的有机硅-乙烯基共聚物: 当用作防粘涂层时, 该有机硅-乙烯基共聚物不如常规有机硅-乙烯基共聚物那样对相对较高温度敏感。

[0004] 简而言之, 本发明提供包含 (a) (甲基) 丙烯酸酯官能化纳米粒子、(b) 乙烯基单体和 (c) 巯基官能化有机硅的反应产物的共聚物。该 (甲基) 丙烯酸酯官能化纳米粒子选自二氧化硅纳米粒子、氧化锆纳米粒子、二氧化钛纳米粒子以及它们的组合。该巯基官能化有机硅由下式表示:

[0005]



[0006] 其中:

[0007] $p = 1$ 至约 1000,

[0008] $m = 1$ 至约 40,

[0009] R3 为能够相同或不同的单价部分并且独立地选自烷基、芳基、烷芳基、烷氧基、烷基氨基、羟基和氟代烷基, 以及

[0010] R4 为能够相同或不同的二价连接基团并且独立地选自亚烷基、亚烷芳基和烷氧基亚烷基。

[0011] 如本文所用, 术语“(甲基) 丙烯酰基”、“(甲基) 丙烯酸酯”和“(甲基) 丙烯酸”分别指丙烯酰基和甲基丙烯酰基、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、以及丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0012] 本发明的共聚物可用作防粘涂层。与包含常规有机硅-乙烯基共聚物的防粘涂层相比, 包含本发明共聚物的防粘涂层在相对较高温度下更稳定。此外, 包含本发明共聚物的

防粘涂层在压敏粘合剂 (PSA) 从该防粘涂层中剥离时, 呈现出稳定的剥离力。

具体实施方式

[0013] 本发明的共聚物包含 (甲基) 丙烯酸酯官能化二氧化硅纳米粒子、乙烯基单体和巯基官能化有机硅的反应产物。

[0014] (甲基) 丙烯酸酯官能化纳米粒子

[0015] 可用于本发明共聚物中的纳米粒子包括二氧化硅、氧化锆或二氧化钛。二氧化硅、氧化锆或二氧化钛纳米粒子经 (甲基) 丙烯酸酯表面改性, 以允许该官能化纳米粒子与反应性乙烯基单体和巯基官能化有机硅共聚合。优选地, 该 (甲基) 丙烯酸酯官能化纳米粒子为二氧化硅纳米粒子。

[0016] 通常可用于本发明的纳米粒子的特征在于具有约 1nm 至高达约 150nm 的平均粒径尺寸。如本文所用, 术语“纳米粒子直径”(或“纳米粒子尺寸”) 是指纳米粒子的最大横截面尺寸。优选地, 这些纳米粒子的形状大体上为球形, 粒度相对均匀, 并且这些纳米粒子大体上保持非聚集状态。

[0017] 氧化锆纳米粒子通常具有约 5 至约 150nm (优选约 5 至约 75nm; 更优选约 5 至约 25nm; 最优选约 5 至约 15nm) 的粒度。可用于本发明的氧化锆纳米粒子可以产品名 Nalco™00SS008 从 Nalco Company (Naperville, IL) 商购获得以及以产品名 W0 或 WOS 从 Buhler (Uzweil, Switzerland) 商购获得。氧化锆纳米粒子还可按照美国专利 No. 7, 241, 437 (Davidson 等人) 中描述的方法制备。

[0018] 二氧化钛纳米粒子通常具有约 5 至约 50nm (优选约 5 至约 15nm; 更优选约 10nm) 的粒径尺寸。可用于本发明的二氧化钛纳米粒子可从 mknano (M. K. Impex Canada (Ontario) 分部) 商购获得。

[0019] 二氧化硅纳米粒子通常具有约 5nm 至高达约 100nm (优选约 5nm 至约 20nm; 更优选约 5nm、约 8nm、或约 20nm) 的粒径尺寸。

[0020] 可用于本发明的可官能化二氧化硅纳米粒子的优选类别为二氧化硅、氧化锆或二氧化钛的溶胶。无定形、半结晶和 / 或结晶二氧化硅的溶胶尤其适用。此类溶胶可通过多种技术制备并可为多种形式, 其中包括水溶胶 (其中水用作液体介质)、有机溶胶 (其中使用有机液体) 和混合溶胶 (其中液体介质包含水和有机液体)。有关技术和形式的说明在例如美国专利 No. 2, 801, 185 (Iler)、4, 522, 958 (Das 等人) 和 5, 648, 407 (Goetz 等人) 中有所描述。

[0021] 可用的二氧化硅纳米粒子还可作为胶态分散体或溶胶从例如 Nalco Company (Naperville, IL) (例如, Nalco™1040、1042、1050、1060、1130、2326、2327 和 2329 胶态二氧化硅) 和 W. R. Grace & Co. (例如 Ludox™ 胶态二氧化硅) 供应商处商购获得。优选的可商购获得的二氧化硅纳米粒子包括 Nalco™ 1130、Nalco™ 2326 和 Nalco™ 2327。最优选 Nalco™ 1130 二氧化硅纳米粒子。

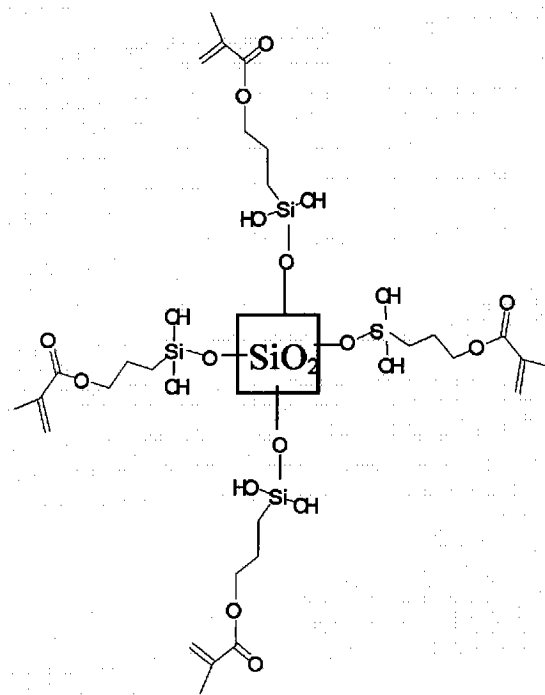
[0022] (甲基) 丙烯酸酯官能化二氧化硅纳米粒子可使用例如 (甲基) 丙烯酸酯硅烷偶联剂的偶联剂制备。优选的偶联剂包括 (例如) 3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (A-174 硅烷)、γ- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (Z-6030 硅烷) 和甲基丙烯酰氧基丙基二甲基氯硅烷 (M-8542 硅烷)。A-174 硅烷是最优选的硅烷

偶联剂。

[0023] 甲基丙烯酰氧基硅烷表面官能化二氧化硅溶胶的制备在例如美国专利 No. 7, 101, 616 (Arney 等人) 中有所描述。丙烯酰氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基硅烷表面官能化纳米粒子两者的制备在例如 WO 2006/073856 中有所描述。

[0024] 优选的 (甲基) 丙烯酸酯官能化二氧化硅纳米粒子可由以下通式表示：

[0025]



[0026] 乙烯基单体

[0027] 可用于制备本发明共聚物的可用的乙烯基单体的例子包括 (但不限于) (甲基) 丙烯酸酯、烯丙基化合物、乙烯基醚、乙烯基酯等。可用的乙烯基单体包括 (例如) (甲基) 丙烯酸羟乙酯、(甲基) 丙烯酸羟丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、(甲基) 丙烯酸十八烷基酯、(甲基) 丙烯酸异冰片酯、(甲基) 丙烯酸羟己酯、(甲基) 丙烯酸羟癸酯、(甲基) 丙烯酸羟十二烷基酯、(甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸、N- 乙烯基-2- 吡咯烷酮和羟丙基 (甲基) 丙烯酸、2- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基丙基三氯硅烷、(甲基) 丙烯酸环氧丙酯、丙烯腈、N- 羟甲基甲基丙烯酰胺、N- 羟甲基丙烯酰胺等。

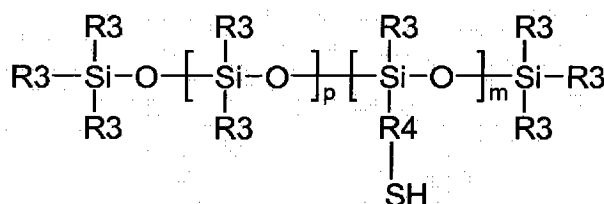
[0028] 优选的单体包括 (例如) (甲基) 丙烯酸酯单体、苯乙烯、丙烯酸、丙烯腈、N- 乙烯基吡咯烷酮以及它们的混合物。更优选的单体包括 (例如) (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸异冰片酯、(甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、(甲基) 丙烯酸十八烷基酯、苯乙烯、(甲基) 丙烯酸、丙烯腈、N- 乙烯基吡咯烷酮以及它们的混合物。

[0029] 优选地, 使用 (甲基) 丙烯酸酯单体; 更优选地, 使用丙烯酸甲酯和丙烯酸。

[0030] 巯基官能化有机硅

[0031] 可用于制备本发明共聚物的巯基官能化有机硅可由下式表示：

[0032]



[0033] 其中：

[0034] $p = 1$ 至约 1000，

[0035] $m = 1$ 至约 40，

[0036] R3 为能够相同或不同的单价部分并且独立地选自烷基、芳基、烷芳基、烷氧基、烷基氨基、羟基和氟代烷基，以及

[0037] R4 为能够相同或不同的二价连接基团并且独立地选自亚烷基、亚烷芳基和烷氧基亚烷基。

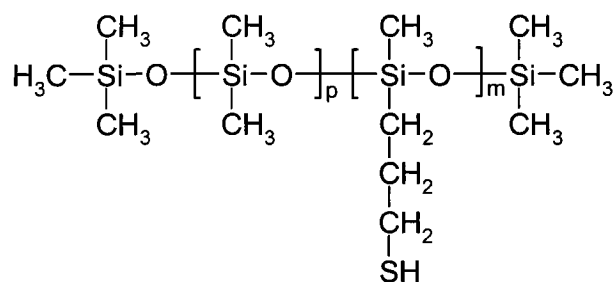
[0038] 优选地， $p =$ 约 96 至约 200；更优选地， $p = 96$ 。优选地， $m =$ 约 4 至约 8；更优选地， $m = 4$ 。优选地，R3 为能够相同或不同的烷基；更优选地，R3 为能够相同或不同的 C_1 - C_4 烷基；最优选地，R3 为甲基。优选地，R4 为能够相同或不同的亚烷基；更优选地，R4 为能够相同或不同的 C_1 - C_3 亚烷基或 C_7 - C_{10} 亚烷芳基；最优选地，R4 为亚丙基。

[0039] 上式中可用的巯基官能化有机硅化合物可通过任何已知方法制备，包括（例如）(1) 共水解-缩合由具有一个或多个巯基取代的烃基的有机烷氧基硅烷和不具有巯基的烷氧基硅烷组成的混合物，(2) 将具有一个或多个巯基取代的烃基的有机烷氧基硅烷与环状有机聚有机硅、或者与不具有巯基的硅烷醇封端的二有机基聚有机硅反应，(3) 将具有一个或多个巯基取代的烃基的环状或直链有机聚有机硅与不具有巯基的环状或直链有机聚有机硅进行平衡反应，(4) 将具有一个或多个亲核基团（例如氨基烷基）的有机聚有机硅与亲电试剂（例如 3-巯基丙酸）反应，以生成巯基衍生的有机聚有机硅，以及 (5) 将具有一个或多个亲电基团（例如卤代烷基）的有机聚有机硅与亲核试剂（例如碱金属硫化物）反应，以生成巯基衍生的有机聚有机硅。美国专利 No. 4, 238, 393 (Takamizawa 等人)、4, 046, 795 (Martin)、4, 783, 490 (Eckberg 等人) 和加拿大专利 No. 1, 233, 290 描述了巯基官能化有机硅化合物的制备。

[0040] 其他制备巯基官能化有机硅化合物、特别是那些具有端部官能团的巯基官能化有机硅化合物的优选方法在美国专利 No. 5, 032, 460 (Kantner 等人) 中有详细描述。例如，诸如 EP 0 250 248 (“Leir”) 中描述的那些有机聚有机硅二胺可与诸如 γ -硫代丁内酯的化合物反应，以生成二巯基官能化有机硅化合物。或者，诸如美国专利 No. 5, 057, 619 (Kumar 等人) 中描述的那些氯化苄功能性材料可与碱金属硫化物（例如硫化钠）反应以形成单官能化或双官能化巯基有机硅化合物。

[0041] 优选的巯基官能化有机硅为：

[0042]

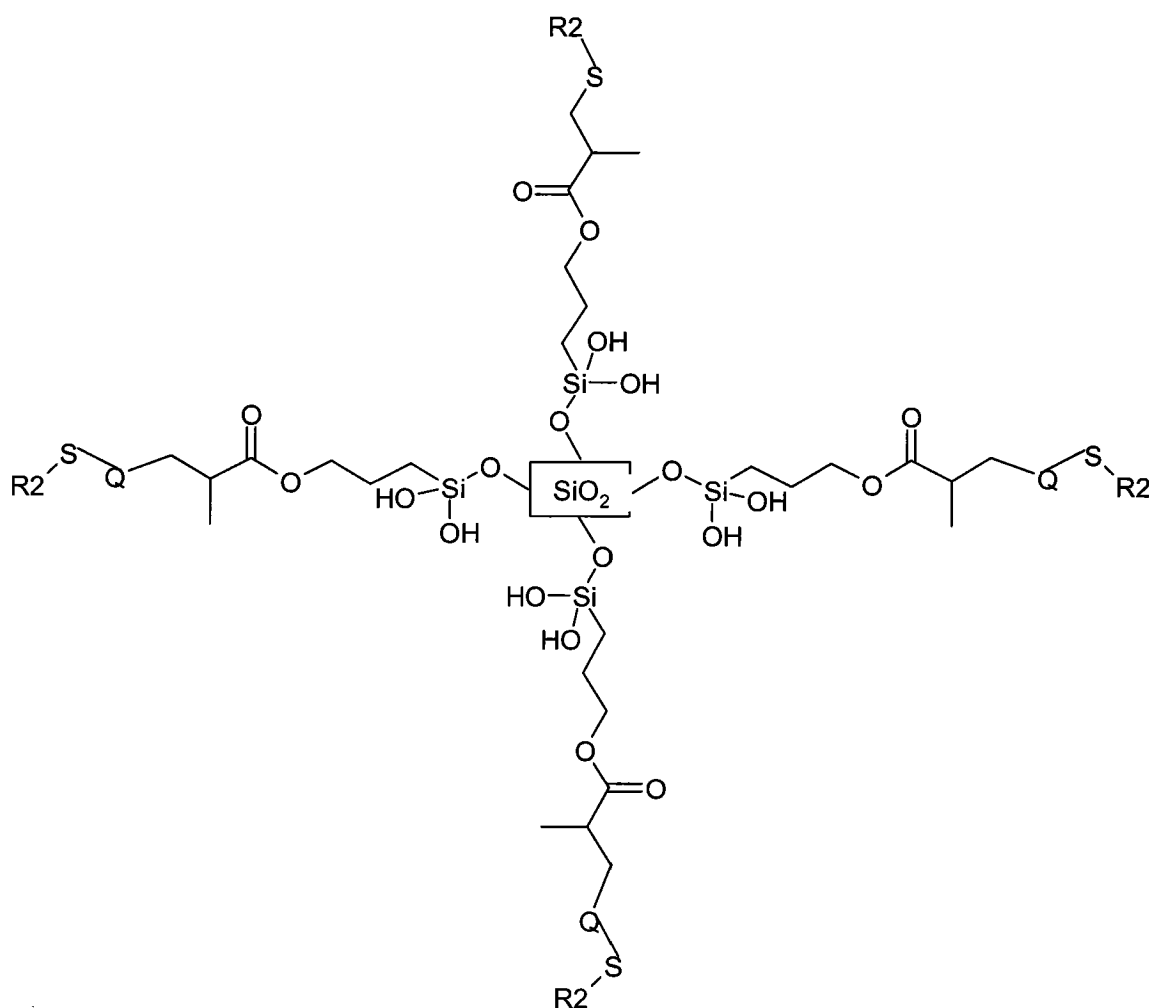


[0043] 其中 $p = 96$ 并且 $m = 4$ 。该巯基官能化有机硅可以 KF-2001 从 Shin-EtzuSilicones of America, Inc. (Akron, OH) 商购获得。

[0044] 共聚物

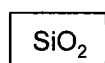
[0045] 本发明提供乙烯基-有机硅接枝共聚物（其中二氧化硅纳米粒子聚合到乙烯基部分）。一般来讲，本发明的共聚物可由下式表示：

[0046]



[0047] 其中：

[0048]

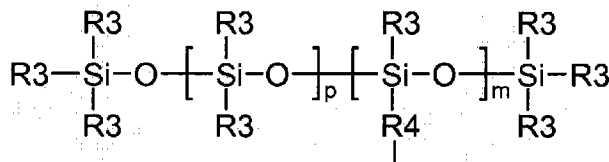


[0049] 代表二氧化硅纳米粒子，

[0050] Q 为具有约 500 至约 100,000 的平均分子量的乙烯基聚合链段，以及

[0051] R_2 由下式表示：

[0052]



[0053] 其中：

[0054] $p = 1$ 至约 1000，[0055] $m = 1$ 至约 40，[0056] R^3 为能够相同或不同的单价部分并且独立地选自烷基、芳基、烷芳基、烷氧基、烷基氨基、羟基和氟代烷基，以及[0057] R^4 为能够相同或不同的二价连接基团并且独立地选自亚烷基、亚烷芳基和烷氧基亚烷基。[0058] 优选地，Q 为由选自（甲基）丙烯酸酯单体、苯乙烯、丙烯酸、丙烯腈、N- 乙烯基吡咯烷酮以及它们的混合物的单体形成的无规共聚物。更优选地，Q 为由选自（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸异冰片酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸异丙酯、（甲基）丙烯酸十八烷基酯、苯乙烯、（甲基）丙烯酸、丙烯腈、N- 乙烯基吡咯烷酮以及它们的混合物的单体形成。优选地，Q 具有约 4000 至约 8000 的平均分子量。优选地， p 、 m 、 R^3 和 R^4 为如上所述。

[0059] 本领域的技术人员将会知道，所给出的上式仅表示本发明的一种可能的共聚物，并非意图限制本发明的共聚物。本领域的技术人员将会知道（例如）二氧化硅粒子可具有与多于或少于四个乙烯基-有机硅共聚物附接的“支链”，并且某些 -OH 基团可进一步反应和交联。

[0060] 方法

[0061] 本发明的共聚物可通过混合乙烯基单体、如上所述巯基官能化有机硅、（甲基）丙烯酸酯官能化纳米粒子、以及经引发能够形成自由基的引发剂来合成。可任选添加溶剂。

[0062] 可用于合成本发明共聚物的引发剂是本领域技术人员所熟知的，并且在 *Macromolecules*, Vol. 2, 2nd Ed., H. G. Elias, Plenum Press, 1984, New York (《高分子》，第二版第二卷，H. G. Elias, Plenum Press, 1984 年，纽约) 第 20 和 21 章中有详细描述。可用于本发明方法的可用热引发剂包括（但不限于）以下热引发剂：

[0063] 偶氮化合物，例如 2,2- 偶氮-双-(异丁腈)、2,2'- 偶氮-双-异丁酸二甲酯、偶氮-双-(二苯基甲烷)、4-4'- 偶氮-双-(4- 氰基戊酸)；

[0064] 过氧化物，例如过氧化苯甲酰、过氧化枯基、过氧化叔丁基、过氧化环己酮、过氧化戊二酸、过氧化月桂酰、过氧化甲基乙基酮；

[0065] 过氧化氢、氢过氧化物，例如氢过氧化叔丁基和氢过氧化枯烯；

[0066] 过酸，例如过乙酸和过苯甲酸；过硫酸钾；以及

[0067] 过酸酯，例如过碳酸二异丙酯。

[0068] 可通过添加合适的催化剂而不是通过加热来诱导这些引发剂中的某些（特别是过氧化物、氢过氧化物、过酸和过酸酯）分解。引发阶段的此氧化还原方法在 Elias 所著的第 20 章中有所描述。

[0069] 可用的光化学引发剂包括（但不限于）安息香醚（例如二乙氧基苯乙酮）、肟基酮、酰基膦氧化物、二芳基酮（例如二苯甲酮和 2-异丙基噻吨酮）、联苯酰和醌的衍生物、以及 3-香豆素酮，如 S. P. Pappas、J. Rad. Cur. 在 1987 年 7 月所著文章第 6 页中所述。

[0070] 优选地，所用引发剂包含热分解的偶氮化合物或过氧化物化合物。最优选地，所用引发剂包含 2,2'-偶氮二（异丁腈）。

[0071] 引发剂均裂分解成自由基可通过热能（热分解）、光能（光分解）或添加合适的催化剂来诱导。“无引发剂”聚合反应也可通过电子方式或暴露在电离辐射中诱导。

[0072] 热分解过程中引发剂的分解速率取决于引发剂的化学性质、反应温度和所用的溶剂（如果有的话）。光分解过程中引发剂的分解速率主要取决于引发剂的化学性质和辐射的强度与波长。

[0073] 可使用可见或紫外光源（包括低强度荧光黑光灯、中压汞弧灯和杀菌汞灯）提供的光能诱导引发剂均裂分解。优选光能源的选择将取决于所选的光引发剂。

[0074] 引发剂的分解还可通过使用合适的催化剂来实现。催化剂诱导的引发剂分解涉及导致还原-氧化（氧化还原）反应的电子转移机理。诸如过氧化物和氢过氧化物的引发剂更易受此类分解的影响。可用于诱导引发剂均裂分解的催化剂包括（但不限于）以下催化剂：与过氧化物或氢过氧化物引发剂联合使用的胺和金属离子，以及与过硫酸盐引发剂联合使用的亚硫酸氢盐或巯基化合物。

[0075] 优选的引发方法包括易于在标准反应器中使用的热分解。热分解还可以方便地控制反应速率和放热。

[0076] 如前所述，溶剂的使用在聚合反应中是任选的。为了降低反应过程中的粘度，以便有效地搅动和热传递，优选使用溶剂。可用于聚合过程的溶剂通常具有大于约 2.5 的介电常数。要求溶剂具有大于约 2.5 的介电常数是为了确保聚合反应混合物在反应过程中保持均匀。优选地，所用溶剂具有从约 4 至约 30 的介电常数，以便为聚合反应混合物提供最佳的溶解力。

[0077] 合适的溶剂包括（但不限于）酯，例如乙酸乙酯和乙酸丁酯；酮，例如甲基乙基酮和丙酮；醇，例如甲醇和乙醇；以及它们中的一种或多种的混合物。

[0078] 可用其他溶剂体系。脂肪烃和芳香烃自身不能用作溶剂，因为它们会导致乙烯基聚合链段从溶液中沉淀出来，进而导致非水分散聚合。当与其他更强的极性溶剂混合时，这些烃类溶剂是可用的，前提条件是混合物的净介电常数大于约 2.5。

[0079] 如果用于自由基聚合反应，该溶剂可以是满足以下条件的任何物质：在约 -10℃ 至约 50℃ 的温度范围内为液体、具有大于约 2.5 的介电常数、不妨碍所用的能源或催化剂将引发剂分解成自由基、对反应物和产物具有惰性、并且不会对反应产生其他不利影响。如果使用溶剂的话，则按反应物和溶剂的总重量计，溶剂的量一般为约 30 至 80 重量%。优选地，按反应物和溶剂的总重量计，所用溶剂的量在约 40 至约 65 重量%的范围内。

[0080] 除本文所述溶液聚合法外，还可通过其他熟知的技术，例如悬浮聚合法、乳液聚合法和本体聚合法进行共聚。优选溶液聚合法。

[0081] 可向任何合适的容器中加入乙烯基单体装料、引发剂、巯基官能化有机硅化合物、官能化二氧化硅纳米粒子和任何所用溶剂。通常，乙烯基单体装料为约 5 至约 60 重量%，引发剂为约 0.2 至约 2 重量%，有机硅化合物为约 5 至约 60 重量%，纳米粒子为约 1 至约

10 重量%，以及溶剂为 0 至约 90 重量%（优选约 40 至约 90 重量%）（均按装料的总重量计）。

[0082] 在一些实施例中，（甲基）丙烯酸酯官能化二氧化硅纳米粒子与乙烯基单体和巯基官能化有机硅的重量比为约 10 : 90 或更低（优选约 5 : 95 或更低；更优选约 2 : 98）。在一些实施例中，巯基官能化有机硅与乙烯基单体的重量比介于约 10 : 90 和约 30 : 70 之间。

[0083] 如果使用光分解来分解引发剂，则将反应物 and 任何所采用的溶剂加入到可透过能源的容器中，并在此经能源处理。如果能源为紫外线辐射，则使用可透过紫外线的适当容器。如果使用热分解来分解引发剂，则将反应物 and 任何所采用的溶剂加入到合适的玻璃或金属反应器中，并在此经热能源处理。通常，可在介于约室温和约 120°C 之间（优选介于约 50°C 和约 70°C 之间）的温度下进行反应。如果使用催化来分解引发剂，则也可使用玻璃或金属反应器。

[0084] 优选地，在容器中进行反应时伴随搅拌，以使反应物均匀暴露在能源下。虽然大多数反应采用间歇工艺，但是也可在连续的聚合反应操作中采用相同的技术。

[0085] 反应时间通常接近于约 10 至约 40 小时，这取决于所用的溶剂的量和类型、所用的引发剂的量和类型、所采用的温度或光解能、以及单体的性质。

[0086] 必要或需要时，本发明的共聚物可与相容的改性剂共混以优化物理特性。这种改性剂的使用在本领域是常见的。例如，可能需要包含诸如颜料、填充剂、稳定剂或各种聚合物添加剂之类的材料。

[0087] 本发明的共聚物可通过标准工序回收，例如在合适的有机溶剂（例如甲醇、己烷等）中聚合反应后进行沉淀。如果需要，还可使用标准提取技术。

[0088] 用途

[0089] 出人意料的是，乙烯基单体、巯基官能化有机硅和（甲基）丙烯酸酯官能化纳米粒子的聚合反应不会导致胶凝。凝胶是单个大分子通过聚合物链的交联形成的无限网状结构，因而在低于其分解温度的温度下不溶于任何溶剂（参见（例如）Principles of Polymerization, 3rd ed., Wiley & Sons, p. 108, (1991)（《聚合原理》，第三版，Wiley & Sons, 第 108 页，1991 年））。

[0090] 因此本发明的共聚物可用于可涂覆型组合物中。如本文所用，术语“可涂覆型”或“可涂覆型组合物”是指可溶于或可分散于溶剂或水中的组合物，并且基本上无凝胶，并且通过使用标准涂层方法可涂覆到基底上。如果需要，该可涂覆型组合物在涂覆基底前可在液体（例如，水和 / 或有机溶剂）中稀释或分散。优选地，按涂层组合物重量计，该涂层组合物包含约 2 至约 20% 的固体（更优选约 5 至约 10%）。

[0091] 可通过标准方法，例如喷涂、填充、浸渍、辊涂、刷涂或萃取将可涂覆型组合物涂覆到基底（或具有基底的制品）上。然后组合物可经过干燥除去任何残余的水或溶剂。

[0092] 该可涂覆型组合物可用作防粘涂层，并且可涂覆到要求对粘合剂具有防粘特性的表面上。本发明的防粘组合物的一种制备方法提供高纯度共聚物，其可由聚合反应溶剂直接涂覆。所得涂层不需要固化或交联。然而，如果特定应用需要耐溶剂性，则可以通过本领域熟知的标准方法，例如辐射固化（电子束或紫外线）或化学交联实现交联。

[0093] 本发明的防粘涂层最适于用作固体基底（可为片材、纤维或成型物体）的涂层。然

而,优选的基底为用于压敏粘合剂产品的柔性基底。合适的基底包括纸张、金属薄片和金属箔、无纺布以及热塑性树脂(例如聚酯、聚酰胺、聚烯烃、聚碳酸酯、聚氯乙烯等)膜,但可以使用任何要求对粘合剂具有防粘作用的表面。本领域已知的底漆可用来增强涂层与基底的粘附性,但它们一般是非必需的。

[0094] 防粘涂层组合物可通过常规涂层技术涂覆到合适的基底上。所得涂层对广泛的常规压敏粘合剂(例如天然橡胶基、丙烯酸类和其他合成成膜弹性体粘合剂)具有有效的防粘特性。

[0095] 防粘涂层组合物具有稳定的剥离力,即使是在高温和潮湿的条件下。例如,防粘涂层组合物具有低于约 1.4 的剥离力积聚比率。如本文所用,“剥离力积聚比率”是指在 65℃ 下老化 2 周后的剥离力与初始剥离力的比率。

[0096] 防粘涂层组合物尤其可用于隔离衬垫和涂层片材(例如,具有覆盖其第一主表面的至少一部分的防粘涂层和覆盖其第二主表面的至少一部分的粘合剂的柔性片材)中。有利的是,在涂层片材上的本发明的防粘涂层可接受水基和油基油墨(例如,墨水笔和记号笔)。

[0097] 实例

[0098] 下面的实例进一步说明了本发明的目的和优点,但是在这些实例中叙述的具体材料及其用量,以及其他条件和细节不应当被不当地解释为是对本发明的限制。

[0099] 材料

[0100]

指示词	名称、化学式和 / 或结构	可得性
MEK	甲基乙基酮	Sigma-Aldrich
乙醇	C ₂ H ₅ OH	Sigma-Aldrich
甲醇	CH ₃ OH	Sigma-Aldrich
KF-2001	巯基官能化有机硅	Shin-Etsu
VAZO-64	偶氮二异丁腈	DuPont
NVP	N- 乙烯基吡咯烷酮	Sigma-Aldrich
MA	丙烯酸甲酯	Sigma-Aldrich
AA	丙烯酸	Sigma-Aldrich
Nalco 2326	5nm 二氧化硅纳米粒子	Nalco
Nalco1130	8nm 二氧化硅纳米粒子	Nalco
异辛基硅烷		Sigma-Aldrich

Prostab™ 5198	聚合抑制剂	CIBA Specialty Chemicals-Additive
MMA	甲基丙烯酸甲酯	Sigma-Aldrich
IBMA	甲基丙烯酸异丁酯	Sigma-Aldrich
A-174	3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	Sigma-Aldrich

[0101] 比较例 -KF-2001/NVP/MA/AA(33.7/37.5/24.8/4)

[0102] 将 40.44g KF-2001(巯基官能化有机硅)、45g NVP(N-乙烯基吡咯烷酮)、29.76g MA(丙烯酸甲酯)、4.80g AA(丙烯酸)、180g MEK 和 0.3602g VAZO-64(偶氮二异丁腈)加入细口夸脱广口瓶中。在所得均匀混合物中通入 N₂ 5 分钟。密封该瓶并将其置于 55℃ 热水浴中振荡 24 小时。为了转化得到水性材料,取 15g 上述溶剂型材料 (MEK 中含 39% 的固体) 加入 8 盎司开口瓶中,然后加入 52g 去离子 (DI)H₂O 和 0.25g 氢氧化铵。所得均匀分散体在 50℃ 下经旋转蒸发器 (Rotovap) 真空汽提,除去 MEK。基本上除去所有 MEK 后,得到 10.3% 的固体状水性材料。

[0103] 合成甲基丙烯酰改性的 (A-174 改性的) 5nm 二氧化硅粒子

[0104] 将 Nalco 2326 二氧化硅溶胶 (400g)、异辛基硅烷 (5.4g)、A-174 硅烷 (32.6g)、乙醇 / 甲醇的 80/20 混合物 (320g) 和 ProStab™5198 (0.016g) 加入配备有搅拌器、真空泵、冷水冷凝器和热油浴的 3 颈 1 升圆底烧瓶中。Therm-o-Watch (TOW) 控制器用于热油浴中。使分散体回流四小时,其中 TOW 设置在 80℃。然后采用真空蒸馏法使分散体通过溶剂交换从水和醇转移至 MEK 中。所得表面改性纳米二氧化硅分散体为 MEK 中含大约 35% 的固体。

[0105] 合成甲基丙烯酰改性的 (A-174 改性的) 8nm 二氧化硅粒子

[0106] 将 Nalco 1130 二氧化硅溶胶 (400g)、异辛基硅烷 (6.0g)、A-174 (36.7g)、乙醇 / 甲醇的 80/20 混合物 (320g) 和 ProStab™5198 (0.016g) 加入配备有搅拌器、真空泵、冷水冷凝器和热油浴的 3 颈 1 升圆底烧瓶中。Therm-o-Watch (TOW) 控制器用于热油浴中。使分散体回流四小时,其中 TOW 设置在 80℃。然后采用真空蒸馏法使分散体通过溶剂交换从水和醇转移至 MEK 中。所得表面改性纳米二氧化硅分散体为 MEK 中含大约 32.2% 的固体。

[0107] 实例 1. 合成 KF-2001/NVP/MA/AA/A-174(33.7/35.5/24.8/4/2) 改性的 5nm 二氧化硅

[0108] 将 40.44g KF-2001(巯基官能化有机硅)、42.60g NVP(N-乙烯基吡咯烷酮)、29.76g MA(丙烯酸甲酯)、4.80g AA(丙烯酸)、6.86g A-174 改性的 5nm 二氧化硅 (MEK 中含 35% 的固体)、175.54g MEK 和 0.3602g VAZO-64(偶氮二异丁腈)加入细口夸脱广口瓶中。在所得均匀混合物中通入 N₂ 5 分钟。密封该瓶并将其置于 55℃ 热水浴中振荡 24 小时。为了转化为水性材料,取 15g 上述溶剂型材料 (MEK 中含 38.44% 的固体) 加入 8 盎司开口瓶中,然后加入 52g DI H₂O 和 0.22g 氢氧化铵。所得均匀分散体在 50℃ 下经 Rotovap 真空汽提,除去 MEK。基本上除去所有 MEK 后,得到 10.3% 的固体状水性材料。

[0109] 实例 2. 合成 KF-2001/NVP/MA/AA/A-174 (33.7/32.5/24.8/4/5) 改性的 5nm 二氧化硅

[0110] 重复实例 1 的工序,不同的是,加料如下:40.44g KF-2001、39gNVP、29.76g MA、4.8g AA、17.14g A-174改性的二氧化硅 (MEK 中含 35% 的固体)、168.86g MEK 和 0.3605g VAZO-64。为了转化得到水性材料,取 15g 上述溶剂型材料 (MEK 中含 38.25% 的固体) 加入 8 盎司开口瓶中,然后加入 51.6g DIH₂O 和 0.22g 氢氧化铵。所得均匀分散体在 50℃下经 Rotovap 真空汽提,除去 MEK。基本上除去所有 MEK 后,得到 10.4% 的固体状水性材料。

[0111] 实例 3. 合成 KF-2001/NVP/MA/AA/8nm A-174 (33.7/32.5/19.8/4/10) 改性的二氧化硅

[0112] 重复实例 1 的工序,不同的是,加料如下:40.44g KF-2001、39gNVP、23.76g MA、4.80g AA、37.27g A-174改性的 8nm 二氧化硅 (MEK 中含 32.2% 的固体)、154.73g MEK 和 0.3600g VAZO-64。为了转化得到水性材料,取 66.3g 上述溶剂型材料 (MEK 中含 35.9% 的固体) 加入 1 升烧瓶中,然后加入 214.6g DIH₂O 和 0.89g 氢氧化铵。所得均匀分散体在 50℃下经 Rotovap 真空汽提,除去 MEK。基本上除去所有 MEK 后,得到 10.3% 的固体状水性材料。

[0113] 实例 4. 合成 KF-2001/NVP/MA/AA/8nm A-174 (33.7/27.5/24.8/4/10) 改性的二氧化硅

[0114] 重复实例 1 的工序,不同的是,加料如下:40.44g KF-2001、33gNVP、29.76g MA、4.80g AA、37.27g A-174改性的 8nm 二氧化硅 (MEK 中含 32.2% 的固体)、154.73g MEK 和 0.3603g VAZO-64。为了转化得到水性材料,取 65.3g 上述溶剂型材料 (MEK 中含 36.3% 的固体) 加入 1 升烧瓶中,然后加入 213.3g DI H₂O 和 0.89g 氢氧化铵。所得均匀分散体在 50℃下经 Rotovap 真空汽提,除去 MEK。基本上除去所有 MEK 后,得到 10% 的固体状水性材料。

[0115] 实例 5. 合成 KF-2001/MMA/MA/AA/A-174 (30/40/20/5/5) 改性的 5nm 二氧化硅

[0116] 重复实例 1 的工序,不同的是,加料如下:36g KF-2001、48g MMA、24g MA、6g AA、17.14g A-174改性的 5nm 二氧化硅 (MEK 中含 35% 的固体)、168.86g MEK 和 0.3603g VAZO-64。最终固体在 MEK 中的含量为 39.4%。

[0117] 实例 6. 合成 KF-2001/IBMA/A-174 (60/35/5) 改性的 5nm 二氧化硅

[0118] 重复实例 1 的工序,不同的是,加料如下:72g KF-2001、42g IBMA (甲基丙烯酸异丁酯)、17.14g A-174改性的二氧化硅 (MEK 中含 35% 的固体)、168.86g MEK 和 0.3604g VAZO 64。最终固体在 MEK 中的含量为 38.9%。

[0119] 实例 1-4 的涂层作为低粘附背胶层 (LAB) 进行测试

[0120] 使用 DIH₂O 将实例 1-4 和比较例中描述的以上水溶性 LAB 稀释成固体含量为 10%。使用凹版涂布机以 15 米 / 分钟 (50 英尺 / 分钟) 的速度将 LAB 涂覆到 Boise 黄纸 (Boise Cascade, LLC) 上,并使用一对热罐在 150℃下对其烘干,其中卷材张力设置为 8。该纸张的背面使用 0.7% 的 Kelzan S 溶液 (Kelzan Co.) 进行湿润。将该涂层紧靠 Post-it™Super Sticky™ 便条纸 (Post-it™Super Sticky™ Note) (3M 公司) 层合,并在 20.7MPa (3000psi) 下受压 30 秒。按照 ASTM D3330 测量每个 LAB 初始时和在 65℃下老化 2 周后的片层去除力

(即剥离力)。结果列于下表。按照 ASTM D3330, 将被粘合剂涂覆的片材从本发明的防粘涂层上去除或剥离, 然后将该片材层合至预处理过的聚酯膜 (得自 Mitsubishi Co.) 上, 测量初始和老化后的粘附力。粘附力结果也列于下表。

[0121]

实例	初始剥离力 (N/dm)	65C 下老化 2 周后的剥离力 (N/dm)	剥离力积聚比率 (65℃下的剥离力 / 初始剥离力)	与聚酯膜的初始粘附力 (N/dm)	65C 下老化 2 周后与聚酯膜的粘附力 (N/dm)
比较例	3.3	7.6	2.3	4.4	4
1	3.4	4.1	1.2	4.4	4.2
2	3	4	1.3	4.8	4
3	3	4	1.3	4.2	3.9
4	3	3.5	1.2	3.9	3.6

[0122] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下, 对本发明的各种修改和更改对于本领域技术人员将是显而易见的。应该理解, 本发明不限于以上提供的示例性实施例和实例, 上述实例和实施例仅以举例的方式提出, 而且本发明的范围仅受以下所附的权利要求书的限制。