



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101903168 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 24

(21) 申请号 200880122137. 7

C09J 7/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 08. 27

审查员 赵琳

(30) 优先权数据

11/926, 401 2007. 10. 29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 06. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/074422 2008. 08. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/058466 EN 2009. 05. 07

(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 奥德蕾·A·舍曼

(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.

B32B 7/12 (2006. 01)

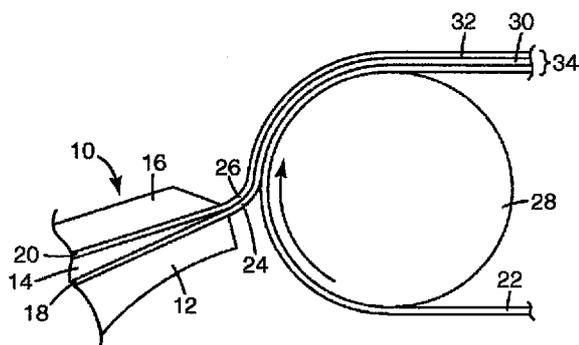
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

压敏粘合剂制品

(57) 摘要

本文公开了一种制品,其包括:基底;与所述基底相邻的第一层,所述第一层具有含有机硅的压敏粘合剂以及小于约 5 μm 的厚度;以及与所述第一层相邻并与所述基底相对的第二层,所述第二层具有压敏粘合剂。所述含有机硅的压敏粘合剂可包括接枝有聚硅氧烷部分的乙烯基聚合物主链的共聚物。



1. 一种多层涂布方法,包括:
提供包含第一压敏粘合剂的第一涂布流体;
提供包含第二压敏粘合剂的第二涂布流体,所述第二涂布流体的表面张力大于所述第一涂布流体的表面张力;
沿某一路线移动基底通过涂布工位;
以足够形成连续流动层的速率让所述第二涂布流体流向所述基底;
让所述第一涂布流体流到所述连续流动层上,从而形成复合流动层;
让所述基底与所述复合流动层接触,使得所述第一涂布流体插入所述连续流动层与所述基底之间;和

在所述复合流动层接触所述基底之后,让所述连续流动层形成膜。

2. 根据权利要求1所述的多层涂布方法,其中所述第一涂布流体包含含有有机硅的压敏粘合剂,所述含有有机硅的压敏粘合剂包含共聚物,所述共聚物包含接枝有聚硅氧烷部分的乙烯基聚合物主链。

3. 根据权利要求2所述的多层涂布方法,所述共聚物包含:

包含至少一种可自由基聚合单体的A单体;

具有下式的C单体:



其中:

X为可与所述A单体聚合的乙烯基,

Y为二价连接基团,

R为氢或低级烷基、芳基或烷氧基,

Z为具有至少500的 MW_n 的一价硅氧烷部分,其基本上不在共聚条件下反应,并悬垂在所述乙烯基聚合物主链上,

$n = 0$ 或 1 , 以及

$m = 1, 2$ 或 3 。

4. 根据权利要求1所述的多层涂布方法,所述基底包含隔离衬垫。

5. 一种制品,包括

基底;

与所述基底相邻的第一层,所述第一层包含含有有机硅的压敏粘合剂并具有小于 $5\mu m$ 的厚度;以及

与所述第一层相邻并与所述基底相对的第二层,所述第二层含有压敏粘合剂,其中所述制品是采用权利要求1所述的方法制备的。

6. 根据权利要求5所述的制品,所述含有有机硅的压敏粘合剂包含共聚物,所述共聚物包含接枝有聚硅氧烷部分的乙烯基聚合物主链。

7. 根据权利要求6所述的制品,所述共聚物包含:

包含至少一种可自由基聚合单体的A单体;

具有下式的C单体:



其中:

- X 为可与所述 A 单体聚合的乙烯基，
Y 为二价连接基团，
R 为氢或低级烷基、芳基或烷氧基，
Z 为具有至少 500 的 MW_n 的一价硅氧烷部分，其基本上不在共聚条件下反应，并悬垂在所述乙烯基聚合物主链上，
n = 0 或 1，以及
m = 1、2 或 3。
8. 根据权利要求 5 所述的制品，其中所述第二层的厚度小于 $50 \mu m$ 。
 9. 根据权利要求 5 所述的制品，所述基底包含隔离衬垫。

压敏粘合剂制品

背景技术

[0001] 本发明涉及压敏粘合剂 (PSA) 制品,特别是在一层常规 PSA 与基底之间具有含有机硅 PSA 的薄层的制品。还描述了将两层或更多层流体涂布到基底上的多层涂布方法,以及涉及采用此方法制成的制品。

[0002] 涂布工艺的基本特征在于每个涂敷器可涂布的层数。单层涂布工艺采用一次可涂布单一涂层的涂敷器,即幅材每经过涂敷器一次就涂布单一涂层。多层涂布工艺采用可一次涂布两个或更多个涂层的涂敷器,并通常为预计量的工艺,因为送往涂敷器的所有流体都涂布到幅材上。多层涂布工艺的例子包括狭缝涂布、挤压涂布、斜板式涂布和帘式涂布工艺。

[0003] 目前,广泛需要通过在连续幅材上涂布两层或更多层流体制成的高性能涂布制品。可使用单层涂布工艺涂布流体,使得依次地涂布流体,其中每层完成干燥、固化等步骤后,再涂布下一层。鉴于诸如效率和成本等原因,采用将流体同时涂布到幅材上的多层涂布工艺通常是更为理想的。

[0004] 多层涂布工艺所用的涂敷器可设计为递送多种流体,但如果要同时涂布流体时则通常并非如此。即对一组给定的要同时涂布的流体,多层涂布工艺中采用的特定涂敷器以及工艺条件通常决定了流体可在特定性质(例如表面张力、粘度等)方面存在多大的差异。因此,需要可同时涂布彼此性质截然不同的流体的多层涂布工艺。还需要采用常规多层涂布涂敷器并可同时涂布彼此性质截然不同的流体的多层涂布工艺。

发明内容

[0005] 一方面,本文所公开的是一种可用于将多种流体同时涂布到基底上的多层涂布方法。该多层涂布方法包括:提供包含第一压敏粘合剂的第一涂布流体;提供包含第二压敏粘合剂的第二涂布流体,第二涂布流体的表面张力大于第一涂布流体的表面张力;沿某一路线移动基底通过涂布工位;以足够形成连续流动层的速率让第二涂布流体流向基底;让第一涂布流体流到连续流动层上,从而形成复合流动层;让基底与复合流动层接触,使得第一涂布流体插入连续流动层与基底之间;在复合流动层接触基底之后,让连续流动层形成膜。

[0006] 另一方面,该方法可用于制备具有两层压敏粘合剂的制品:与基底相邻并包含第一压敏粘合剂(含有机硅)的第一层,以及与第一层相邻并与基底相对的第二层,第二层包含第二压敏粘合剂。第一压敏粘合剂可包含具有乙烯基聚合物主链的共聚物,其中聚硅氧烷部分接枝到该主链上。第一层可具有小于约 25 μm 的厚度。基底可包含隔离衬垫,例如具有与第一层相邻的微结构化表面的微结构化隔离衬垫。可任选地,可将背衬层合到第二层上。当使用背衬时,可除去基底,以形成具有裸露的第一层的制品。然后可将该制品粘附到某种物体上,并暂时地重新定位,直到获得所需的位置。该制品可用作保护膜、装饰膜、图形艺术膜、保密膜或油漆替代膜,不一而足。

[0007] 通过以下附图和具体实施方式,本发明的这些方面和其他方面将显而易见。然而,

在任何情况下,上述发明内容都不应理解为是对要求保护的主题的限制,所述主题仅受所附权利要求书的限定。

附图说明

[0008] 附图示出了示例性多层涂布方法的示意图。

具体实施方式

[0009] 在涂布操作中,表面张力和表面能是两种重要的性质。对于将单层流体涂布到基底上,如果流体的表面张力小于基底的表面能,那么流体将适当润湿基底。若非如此,沿流体表面施加的力可能会使其“结珠”并形成液滴。同样,在将两种不同的流体同时涂布到基底上的典型多层涂布操作中(如附图所示),众所周知的是,与用于形成下层的流体相比,用于形成上层的流体必须具有更低的表面张力。否则,用于形成上层的流体将不能润湿形成于其下的另一层。关于多层涂布操作中表面张力与表面能关系的进一步讨论可见于Cohen, E. and Guttoff, E. *Modern Coating and Drying Technology*; VCH Publishers: New York, 1992; p. 122 (Cohen, E. 和 Guttoff, E., 现代涂布和干燥技术, VCH Publishers: New York, 1992 年, 第 122 页); 以及见于 Tricot, Y-M. *Surfactants: Static and Dynamic Surface Tension*. In *Liquid Film Coating*; Kistler, S. F. and Schweizer, P. M., Eds.; Chapman & Hall: London, 1997; p. 99 (Tricot, Y-M., 表面活性剂: 静态和动态表面张力, 载于《液体膜涂布》, Kistler, S. F. 和 Schweizer, P. M. 编辑, Chapman & Hall: London, 1997 年, 第 99 页)。

[0010] 令人惊讶的是,不论上述教导如何,都已开发了这样一种多层涂布方法,其允许用户同时在基底上涂布两种流体,一种位于另一种之上,即使构成下层的流体比用于形成上层的流体具有更小的表面张力。

[0011] 与已知的多层涂布方法相比,本文所公开的多层涂布方法具有许多优点。举例来说,该方法可同时涂布彼此性质截然不同的多种流体。该方法还可同时涂布相对性质超出正常接受范围的流体。这使得更广泛的流体可通过单程操作涂布,从而增大了生产灵活性并降低了成本。

[0012] 本文所公开的方法还在以下方面具有优势:该方法适合采用常规的多层涂布涂敷器和设备,即无需特殊设备。可用的常规多层涂布操作包括:同时或几乎同时涂布两种或更多种流体的涂布和挤出技术领域任何已知的操作。

[0013] 本文所公开的方法比已知的方法更有优势,因为其允许用户在更快的速度下涂布,其快于在给定涂布条件和材料下通常能达到的速度。对于已知的方法,涂布速度通常会受到限制,因为在基底与涂布流体之间的基底表面会滞留空气。当基底表面具有任何类型的结构时,空气滞留问题尤为突出,例如,当基底带有含微结构化表面的微结构化隔离衬垫时。不愿受理论约束,据信直接与基底接触的第一涂布流体,由于其表面张力较低,可润湿基底,使得在此结构上形成薄的、厚度均匀的层,而极少有或没有空气滞留。而后,形成主体压敏粘合剂层的第二涂布流体能填充到此结构中。

[0014] 另一个优势是,该方法使得人们可使用一组涂布流体,并可选地在同一涂布操作中,获得具有多种粘合剂性质的压敏粘合剂制品。这可通过单独地或组合地改变涂层的厚

度来实现。一般来讲,第一层可用于赋予制品某些性质,而不影响第二层的主体性质。例如,第一层可用于促进从基底上释放第一层和第二层,或者实现暂时重新定位。如果足够薄,那么第一层对第二层主体粘合剂性质的影响极小,使得当涂敷到物体上时,第二层的主体粘合剂性质允许第二层与物体之间的粘附力随时间推移而逐渐增强。

[0015] 作为另一项优势,根据本发明的方法可采用溶剂量减少的涂布流体,从而缩短干燥时间,将干燥缺陷和由气载污染物造成的污染降至最低。该方法可用于制备涂布缺陷最少或不稳定性最低的制品,这些缺陷或不稳定性由涂布流体对基底的不完美润湿造成,并以起纹、震动、条痕、横波、人字纹、带状、条花、珠断、滴水 and 斑点的形式表现为涂布和未涂布区的交替条纹。

[0016] 附图示出了可用于实施本发明的示例性多层涂布方法的示意图。多层涂布涂敷器 10 包括上游条 12、楔形条 14 和下游条 16,三者并置,以在涂敷器内形成腔体,例如狭槽或沟槽。第一涂布流体 18 和第二涂布流体 20 分别由单独的泵(未示出)供应给涂敷器,以涂布到基底 22 上。第二涂布流体从涂敷器流出,并在涂敷器以及第一和第二流体与基底的接触点之间形成连续的流动层 26。第一涂布流体从涂敷器流出,以第一涂层 24 的形式流到连续流动层上,第一涂层 24 可以为连续的或不连续的。基底在支撑辊 28 的周向表面上通过传输装置(未示出)按照箭头所示的方向连续移动通过涂布工位。复合流动层由连续流动层和第一涂层组成。位于基底 22 上的第一涂层 30 和第二涂层 32 组成了多层涂布制品 34。

[0017] 附图所示的多层涂布涂敷器是一种挤出涂敷器,尤其称为狭槽模具涂敷器或涂布机,其中流体以预计量的方式送入可调式狭槽。狭槽模具涂布机通常具有用于涂布第一流体的第一狭槽,其靠近并几乎平行于涂布第二流体的第二狭槽,开口位于移动的基底附近。通过各自狭槽的每种流体的流速可由垫片来控制。此类涂敷器的使用例如在 US 5,759,274、5,639,305、5,741,549、6,720,025B2 和 7,097,673B2 中有所公开。

[0018] 任何类型的多层涂布涂敷器都可用于实施本文所公开的多层涂布方法,只要它能够递送彼此接触的两种不同流体,使至少一层以连续流动的层提供,并且这些流体可同时或几乎同时地涂布到基底上。优选地,多层涂布涂敷器以预计量的方式递送两种流体。可用的涂敷器例如在以下文献中有所公开:Cohen, E. and Guttoff, E. *Modern Coating and Drying Technology*; VCH Publishers: New York, 1992 (Cohen, E. 和 Guttoff, E., 现代涂布和干燥技术, VCH Publishers: New York, 1992 年); 以及 *Liquid Film Coating*; Kistler, S. F. and Schweizer, P. M., Eds.; Chapman & Hall: London, 1997 (液体膜涂布, Kistler, S. F. 和 Schweizer, P. M. 编辑, Chapman & Hall: London, 1997 年)。这些参考文献还介绍了可采用的涂布设备的有用设计。

[0019] 对于本文所公开的多层方法,通过以下方法形成复合流动层:使第二涂布流体以足够形成连续流动层的速率流向基底,然后使第一涂布流体流动到连续流动层上。然后,当复合流动层通过涂布工位时,其沉积到基底上,使第一涂布流体插入连续流动层和基底之间。第一涂布流体的表面张力小于第二涂布流体的表面张力。复合流动层与基底接触后,让连续流动层形成膜。

[0020] 连续流动层通过以下方法形成:以允许第二涂布流体获得足够的速度并从涂敷器上利落地脱离的最小或更高的速率流动第二涂布流体。可见连续流动层以自由射流的形式

从涂敷器射出,其通常根据基底的宽度具有预定的宽度。以该方式喷射第二涂布流体所需的最小速率取决于多种因素,包括流体性质,如表面张力、粘度、密度、弹性模量和流变学性质。其他因素包括涂敷器的设计,例如,流体流过的狭槽或沟槽的尺寸,流体离开涂敷器所成的角度,涂敷器与基底之间的距离,连续流动层接近基底的相对角度。另外要考虑的因素为基底的(线)速度以及是否应用了真空。

[0021] 通常,第二层的单位面积干涂层重量首先与以下方面相关联:所需的单位面积湿涂层重量,即所需的蒸发掉任何溶剂前单位面积涂层的重量。(虽然干涂层的密度通常是受限的,但也可以使用干涂层和湿涂层的厚度。)一般来讲,如普通技术人员所认识到的,存在一个可操作性窗口,该窗口可限制由特定涂敷器和上述因素所决定的可涂布的单位面积湿涂层重量。该可操作性窗口用来确定第二涂布流体实际的单位面积涂层重量,以及用来建立涂布工艺的参数。因此,第二涂布流体的组分浓度也是可变的。

[0022] 对于挤出式涂敷器,例如附图所示的类型,用于形成连续流动层的流速通常大于约 1.5 毫升/秒/厘米(喷射宽度)。最小涂层间隙大于第二涂层的湿厚度。

[0023] 让第一涂布流体流到连续流动层上形成复合流动层。从这个意义上说,连续流动层对第一涂布流体起到了一种基底层的作用。复合流动层还必须以足够高的速率流动,以实现上述足够的速度。因此,当确定用于涂布第二涂布流体的参数时,还必须考虑第一涂布流体的性质及其涂布参数。

[0024] 可将第一涂布流体以某种连续的或不连续的方式流动到连续流动层上,使得根据正在制备的特定制品将连续层润湿到任何必需的程度。也就是说,对于其中第一涂层的涂布均匀性和连续性较为重要的制品而言,理想的是第一涂布流体完全并均匀地润湿连续流动层。对于某些制品,第一涂层不连续是可容忍的或者甚至是可取的,使得一定程度的不完全润湿或反润湿是可容忍的或者甚至是可取的。一般来讲,对于涂布第一涂布流体,与针对第二涂布流体所述一样,也存在可操作性窗口。

[0025] 让基底与复合流动层接触,使得连续流动层和第一涂层同时或基本上同时地涂布。通常,除非伴有连续流动层,第一涂层不会与基底接触。然而,根据第一涂层是否连续或不连续,连续流动层可以接触或不接触基底。复合流动层的各个流动层可在撞击基底时具有很少的混合或无混合,使得各层的不同性质得以保留。如果需要这样,那么当界面张力较小或者层可混溶时,各层的扰动应当减到最小。若界面张力较高,可在不破坏界面的情况下产生一定扰动。

[0026] 基底通过涂布工位的速度应足以满足经济高效的生产速率以及提供稳定的涂层。优选地,将速度保持在使液体渗漏(例如可在低基底速度时出现的)或空气滞留(例如可在高基底速度时出现的)最少的情况下。基底移动的速度(也称为涂布速度)取决于如上所述限定可操作性窗口的多种因素。

[0027] 第一涂布流体包含第一压敏粘合剂以及根据第一层的所需性质任选的附加组分。例如,可设计第一层的性质使其用作隔离层,从而有利于第二层在很少或没有损坏的情况下从基底上分离。也可以设计第一层的性质使得具有粘附到第二层上的背衬的制品可临时性重新定位。在实践中,一旦两者接触后,粘合剂制品要在物品上实现精确的定位将极其困难。当两者粘附时,还经常会出现气泡、皱纹等。修正任何这些问题的尝试通常会导致制品或者至少粘合剂层出现损坏。优选地,对第一层进行设计,使得在很少或不改变第二层主体

粘合剂性质的情况下,赋予制品可暂时再定位性。这可由以下现象表明:制品对物体的初始剥离粘合力(粘合强度)低,然后随时间推移剥离粘合力增加。例如,相对于不含第一层的制品,制品表现出低约 20%或更多的初始剥离粘合力是有用的。也可将第一层设计为一旦除去基底后,避免第二层自我粘连。

[0028] 通常,为本领域普通技术人员所熟知,压敏粘合剂具有以下性质:(1)持久的粘着性,(2)不超过指压即可粘结到粘附体上,(3)能足够牢固地粘在粘附体上,以及(4)足够的内聚强度,能干净地从粘附体上移除。已经发现适于用作压敏粘合剂的材料为下述聚合物,其经过设计和配制可表现出必需的粘弹性,使得粘着性、剥离粘合力 and 剪切保持力之间实现所需的平衡。获得适当的性能平衡不是简单的过程。

[0029] 第一压敏粘合剂一般包含通过聚合一种或多种单体制备的聚合物和/或低聚物粘合剂。在一个例子中,第一压敏粘合剂可包含有机硅。有机硅的例子包括在 US 5,527,578、US 5,858,545 和 WO 00/02966 中所述的那些。具体的例子包括聚二有机硅氧烷聚脲共聚物及其共混物,例如在 U. S. 6,007,914 中所述的那些,以及聚硅氧烷-聚亚烷基嵌段共聚物。其他有机硅的例子包括:硅烷醇、有机硅氢化物、硅氧烷、环氧化物和(甲基)丙烯酸酯。第一压敏粘合剂也可以含有含氟化合物。

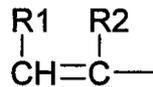
[0030] 在另一个例子中,第一压敏粘合剂可以包含含有机硅的压敏粘合剂。可用的含有机硅的压敏粘合剂包括:含有其上接枝有聚硅氧烷部分的乙烯基聚合物主链的共聚物,如 US 4,693,935 中所述。共聚物可包含:包含具有至少一种可自由基聚合单体的 A 单体;具有下式的 C 单体:XY_nSiR_{3-m}Z_m,其中 X 为可与 A 单体聚合的乙烯基,Y 为二价连接基团,R 为氢或低级烷基、芳基或烷氧基,Z 为具有至少约 500 的 MW_n 的一价硅氧烷部分,其基本上不在共聚条件下反应并悬垂在乙烯基聚合物主链上,n = 0 或 1,m = 1、2 或 3。该共聚物可任选地包含 B 单体。

[0031] A 单体可包含至少一种可自由基聚合的单体,可对 A 单体进行选择,使得 A 单体,或者 A 单体与 B 单体(如果使用了 B 单体)聚合后得到发粘的或增粘的材料。A 单体的例子包括非叔醇的(甲基)丙烯酸酯,非叔醇例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、1-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、1-甲基-1-戊醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、环己醇、2-乙基-1-丁醇、3-庚醇、苄醇、2-辛醇、6-甲基-1-庚醇、2-甲基-1-己醇、3,5-二甲基-1-己醇、3,5,5-三甲基-1-己醇、1-癸醇、1-十二醇、1-十六醇、1-十八醇等等,具有 1 到 18 个碳原子并且平均碳原子数为 4 到 12 的醇,以及苯乙烯、乙烯基酯、氯乙烯、偏二氯乙烯等。A 单体的例子还包括(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯和(甲基)丙烯酸乙酯。也可使用本文所述的任何 A 单体的组合。

[0032] B 单体可称为加固单体,一般包括 T_g 或 T_m 大于约 20°C 的极性单体和大分子单体。极性单体的例子包括(甲基)丙烯酸、衣康酸、(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈和 N-乙烯基吡咯烷酮,大分子单体的例子包括聚(苯乙烯)、聚(α-甲基苯乙烯)、聚(乙烯基甲苯)和聚(甲基丙烯酸甲酯)。

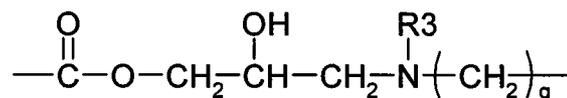
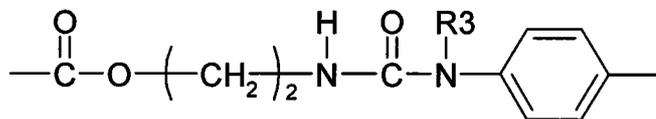
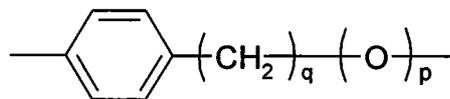
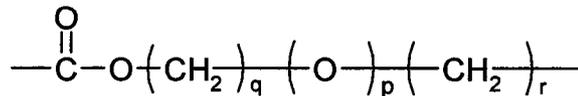
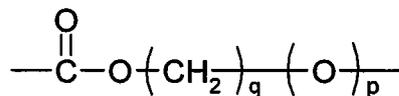
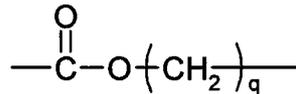
[0033] C 单体可与 A 和 B 单体聚合,并通常具有掺入其结构中的有机硅官能团。X 基团可具有下式:

[0034]



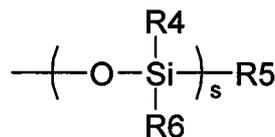
[0035] 其中 :R1 为氢或 COOH 基团, R2 为氢、甲基或 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 基团。Y 基团可以为能够将 X 基团连接到有机硅原子上的任何二价基团, 例如, Y 基团可具有以下任何一个化学式:

[0036]



[0037] 其中 :p = 0 或 1 ; q 为 2 至 6 的整数 ; r 为 2 至 6 的整数 ; R3 为氢或烷基。Z 基团为具有至少约 500 的 MW_n 的单价硅氧烷部分, 可进一步描述为具有下式:

[0038]



[0039] 其中 :R4 和 R6 独立地为低级烷基、芳基或氟烷基, 其中低级烷基和氟烷基均指具有 1 至 3 个碳原子的烷基, 并且其中芳基是指苯基或取代的苯基 ; R5 可以为烷基、烷氧基、烷基氨基、芳基、羟基或氟代烷基 ; 并且 s 为约 5 至约 700 的整数。C 单体的具体例子包括 US 4, 693, 935 中所述的有机硅大分子单体。

[0040] C单体的分子量和含量应足够大以获得所需的可重新定位性,但又足够小使其在与A单体和任选的B单体聚合时能够相容。通常,C单体的分子量在约500到约50,000之间,例如,在约5000到约25,000之间。

[0041] 制备含硅压敏粘合剂所需的A、B和C单体的相对量将取决于上述第一层所需的性质。因此,相对于单体的总重量,A单体可在约30重量%到约99.99重量%的范围内,C单体在约0.01重量%到约50重量%的范围内,并且B和C单体合在一起在约0.01重量%到约70重量%的范围内。通常,C单体的量对降低初始剥离粘合力具有最直接的影响,所用的量将至少部分地取决于其分子量。

[0042] 基于全部单体的总重量,B单体的量通常不超过约20重量%,以避免含硅压敏粘合剂过度坚固。例如,如果使用约2到约15重量%的B单体,那么含硅压敏粘合剂可能具有高内聚强度和内部强度,同时保持良好的粘合性能。

[0043] 在具体例子中,第一压敏粘合剂包含通过以下方法制备的共聚物:分别按约91:4:5的重量比聚合丙烯酸异辛酯、丙烯酰胺以及如下示为SM-1的含硅单体。

[0044] A单体、任选的B单体和C单体可通过如US 4,693,935所述的常规自由基聚合方法聚合,例如通过溶液、悬浮液、乳液或本体聚合。对于溶液聚合,将单体溶解在惰性有机溶剂中,使用合适的可通过热或光化学活化的自由基引发剂进行聚合反应。聚合物接枝技术还在US 4,693,935中有所描述,各提供了一定程度的对最终产品性质的预测。例如,可形成乙烯基聚合物主链,然后与环状硅氧烷单体聚合。又如,可形成乙烯基聚合物主链,然后与一官能硅氧烷聚合物聚合。

[0045] 可将多种附加成分包含在第一涂布流体中。例如,可使用增粘树脂和增塑剂以便调节第一层的粘着性。增粘树脂包括松香、多萜树脂、酚醛树脂和香豆酮-茛树脂,以100重量份的含硅压敏粘合剂计,其用量通常最多约150重量份。增塑剂包括芳香烃、石蜡和环烷填充油,以100重量份的含硅压敏粘合剂计,其用量通常最多约50重量份。还可添加颜料、填充剂、玻璃小珠、稳定剂、交联剂等。

[0046] 如上所述,第一涂布流体的表面张力小于第二涂布流体的表面张力。第一压敏粘合剂的存在可实现较低的表面张力,即减小表面张力不需要任何附加组分。例如,如果第一压敏粘合剂包含有机硅或为含硅压敏粘合剂,而第二压敏粘合剂不是如此,那么第一涂布流体的表面张力可能小于第一涂布流体的表面张力。还可以使用附加组分例如表面活性剂来减小表面张力。采用使第一涂布流体表面张力小于第一涂布流体表面张力的溶剂也是可行的。只要实现所需的连续流动层润湿度,就不需要对第一和第二流体表面张力的差值进行特别限制。在一个例子中,表面张力的差值为约1达因/厘米。

[0047] 如上所述,将第一涂布流体流动到由第二涂布流体形成的连续流动层上。第一涂布流体形成第一层。通常,第一层应足够厚以赋予所得的制品所需的性质,例如,要形成连续的第一层(如果需要)。第一层还应足够薄以使第二层或由此形成的膜的性质不会受到不利影响。第一层的厚度通常小于约25 μm 。如果第一涂布流体含有溶剂,溶剂从第一层迁移进第二层或由此形成的膜和/或迁移进基底,那么第一层的厚度可能小于涂布的厚度。第一层的厚度也可以小于约10 μm ,小于约5 μm ,或小于约0.5 μm 。

[0048] 第二涂布流体包含第二压敏粘合剂,并根据由此形成的膜的所需性质可包含任选的附加组分。由第二涂布流体形成膜可包括:涂布后蒸发第二涂布流体的溶剂,或者如果第

二涂布流体包含某种热熔融压敏粘合剂,则可以包括冷却。由第二涂布流体形成膜还可以包括:固化流体中的组分,例如采用热或紫外辐射引发交联剂与聚合物或低聚物组分的反应。任何这些的组合也是可用的。

[0049] 膜或第二层的性质可经过设计使其与某种特定物体建立最小的剥离粘合力。例如,一种应用可能要求一段时间后第二层不能从物体上移除,或者至少只可在苛刻条件下移除,例如存在高温或溶解该层的溶剂。这样的制品可包括汽车用的油漆替代膜。或者,一种应用可能要求第二层可在短时间后移除,例如窗户上的油漆掩蔽带,或者更长时间后可移除,例如显示设备的保护膜。

[0050] 可用的第二压敏粘合剂包括具有上面针对第一压敏粘合剂所述的性质的材料。例子包括具有从约 30 重量%到约 99.99 重量% A 单体和从约 0.01 重量%到约 70 重量% B 单体的共聚物。例如,第二压敏粘合剂可包含约 90 到约 99.99 重量%的丙烯酸异辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-甲基丁酯或它们的组合,以及包含从约 0.01 到约 10 重量%的(甲基)丙烯酰胺或(甲基)丙烯酸。第二压敏粘合剂也可以为可交联的。多种附加组分也可包含在第二涂布流体中,如上面针对第一涂布流体所述。

[0051] 基底可包括任何合适的载体幅材,并可以为柔性的。例子包括纸张,例如涂布粘土的纸张或涂布聚乙烯的纸张。例子还包括含有一种或多种聚合物的聚合物膜,这些聚合物例如醋酸丁酸纤维素;醋酸丙酸纤维素;三乙酸纤维素;聚(甲基)丙烯酸酯,例如聚甲基丙烯酸甲酯;聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、和基于萘二羧酸的共聚物或共混物;聚醚砜;聚氨酯;聚碳酸酯;聚氯乙烯;间规立构聚苯乙烯;环烯烃共聚物;以及聚烯烃,包括聚乙烯和聚丙烯,例如流延聚丙烯和双轴取向聚丙烯。基底可具有单层或多层,例如涂布聚乙烯的聚对苯二甲酸乙二醇酯。可对基底涂底漆或进行处理以赋予其一个或多个表面某些所需的性质。这些处理的例子包括电晕处理、火焰处理、等离子处理和化学处理。

[0052] 基底可具有隔离衬垫,其可以为本领域技术人员已知的任何转移衬垫,并能够设置为与第一和/或第二层紧密接触,随后可在不影响层性能的情况下去除。隔离衬垫可为任何上述纸张或聚合物膜,任一者均可涂布防粘涂层。

[0053] 涂布复合流动层的基底表面可为基本上平坦的,或者可以具有某种纹理化或结构化表面。当使用具有纹理化或结构化表面的基底时,它们通常为隔离衬垫。纹理化或结构化表面将赋予第一和第二层形状。纹理化表面包括具有随机粗糙度、随机形状图案、有序粗糙度、有序形状图案、或其组合的那些。结构化表面包括微结构化表面,例如由微结构化隔离衬垫提供的那些。微结构化表面一般包含具有至少两个小于 1.4mm(55 密耳)的横向尺寸(即膜平面内的尺寸)的微结构,例如按 US 6,197,397、US6,123,890、US 6,838,142B2 和 US 6,838,150B2 中所述制备。例如,微结构化表面可具有一系列形状,包括脊、柱、棱锥、半球和圆锥,和/或它们可以为具有平的、尖的、截顶的或圆的部分的凸起或凹陷,相对于表面所处平面它们均可具有成角的或垂直的侧面。微结构化表面可以具有图案,可以为随机的,或其组合。微结构化表面可赋予第一和/或第二层基本上连续的开路或凹槽。

[0054] 如上所述,可用本文所公开的方法制备制品,例如附图所示的多层涂布制品 34,其具有基底;与基底相邻的第一层,第一层含有第一压敏粘合剂并具有小于 25 μm 的厚度;与第一层相邻并与基底相对的第二层,第二层含有第二压敏粘合剂。

[0055] 当层充分干燥、固化等后,可将背衬施用到第二层上,与第一层相对。背衬可包括纸张或聚合物膜例如聚氯乙烯。背衬与第二层之间可具有比第一和 / 或第二层与基底之间高得多的剥离粘合力。使背衬与第二层接触可包括将背衬层合到第二层上。当去除隔离衬垫时,所得的粘合剂制品包含:背衬;与背衬相邻的第二层,第二层具有第二压敏粘合剂;以及与第二层相邻并与背衬相对的第一层,第一层含有第一压敏粘合剂并具有小于 25 μm 的厚度。

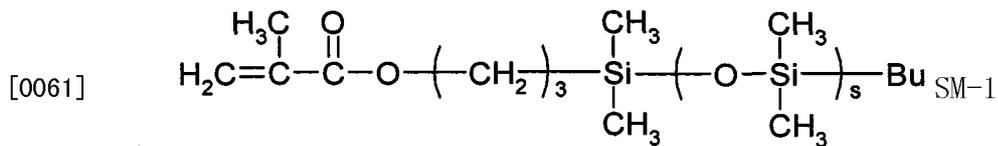
[0056] 该粘合剂制品可在多种应用中使用。例如,其可以为胶带或标签。可用多种商业技术对背衬成像,使得粘合剂制品可用作图形艺术膜,例如指示牌。暴露的背衬表面(与第二层相对)可为足够硬的,以使得粘合剂制品可用于保护物品,例如汽车零件或光学显示器。一个或多个背衬、第二层或第一层可为不透明的和 / 或着色的,使得粘合剂制品可用作油漆替代膜或窗膜,以提供装饰和 / 或隐私。此外,一个或多个背衬、第二层或第一层可包含吸收性和 / 或反射性组分,使得粘合剂制品可用作反射光和 / 或热的窗膜。

[0057] 将通过下面的实例进一步说明本发明。

[0058] 实例

[0059] 第一涂布流体 1 (FCF-1)

[0060] FCF-1 包含由丙烯酸异辛酯、丙烯酰胺和有机硅大分子单体 -1 (SM-1) 按 91 : 4 : 5 的重量比,以 U. S. 4, 693, 935 中实例 2-4 所述方式制得的粘合剂。SM-1 具有约 11, 000g/mol 的分子量,并以 U. S. 4, 693, 935 中针对单体“C 3b”所述的方式制备。FCF-1 在乙酸乙酯、庚烷、甲醇和异丙醇混合物中含有 5 重量%的该粘合剂。



[0062] 比较例第一涂布流体 (比较例 FCF)

[0063] 比较例 FCF 包含由丙烯酸异辛酯和丙烯酸按 93/7 的重量比,以 U. S. 4, 693, 935 中实例 26 所述的方式制得的粘合剂。比较例 FCF 的表面张力为 23.7 达因 / 厘米,密度为 0.880 克 / 立方厘米,粘度为 20 厘泊。

[0064] 第二涂布流体 1 (SCF-1)

[0065] SCF-1 由 90/10 重量比的丙烯酸异辛酯和丙烯酸组成,并按 U. S. 4, 693, 935 中实例 26 所述的方式制成。SCF-1 在 MEK 中包含 14 重量%的粘合剂以及 1.5 重量%的上述双酰胺交联剂。SCF-1 的表面张力为 26.2 达因 / 厘米,密度为 0.900 克 / 立方厘米,粘度为 700 厘泊。

[0066] 粘合剂制品的制备

[0067] 同时将分别作为第一层和第二层的比较例 FCF 和 SCF-1 涂布到微结构化衬垫 3M Scotchcal™ 高性能膜上制备比较例 1-3 (C1-C3),所述膜为汽车等级,具有 Comply™ 粘合剂性能,具有高 10 μm、标称间距 200 μm 的正方形平顶棱锥。将分别作为第一和第二层的 FCF-1 和 SCF-1 同时涂布到相同的微结构化衬垫上,制备实例 1-3。使用配备了如 U. S. 7, 097, 673B2 图 2b 中所示的模具的双槽涂布机。调整模具与隔离衬垫的相对位置,使得只要第二涂布流体在隔离衬垫上形成连续均匀层,最小间隙至少达到表 1 所示第二层的

湿厚度。层厚和泵的流速如表 1 所示。以 7.6m/min 的速率移动隔离衬垫通过在约 12.2m 的长度上具有 49、66、66、74 和 82°C 五个温度区的固化 / 干燥工位。然后,让固化 / 干燥后的涂层通过层合工位,在此将 51 μm (2 密耳) 厚的 PET 背衬层合到干燥的第二层上。

[0068] 表 1

[0069]

实例	FCF	流速 FCF (g/min)	流速 SCF-1 (g/min)	厚度 (μm)			
				润湿的 第一层	润湿的 第二层	干燥的 第一层	干燥的 第二层
C1	无	0	80	0	271	0	38
C2	比较例 (23.7)*	7	80	10	71	0.5	10
C3	比较例	22	80	32	71	1.6	10
C4	比较例	36	80	52	71	2.6	10
1	FLC-1 (22.7)*	7	80	10	71	0.5	10
2	FLC-1	22	80	32	71	1.6	10
3	FLC-1	36	80	52	71	2.6	10

[0070] * 以达因 / 厘米为单位的表面张力示于括号中

[0071] 剥离粘合力的评价

[0072] 如下所述测试剥离粘合力 (180°)。对于每个粘合剂制品,切取一条带 (2.5cm×20cm), 去除 PET 隔离衬垫, 以暴露第一层。用异丙醇和 Kimwipes® (Kimberly Clark) 将窗户玻璃清洁后, 再用 1.7kg (4.5 磅) 的胶辊将所得的制品层合到其上。将辊设置在一端, 在不施加任何额外压力的情况下在大约 3 秒内慢慢来回滚动。在视觉上检查所得的层合体, 以确保获得 100% 的润湿度 (没有肉眼可见的严重气泡)。

[0073] 使用 3M90 滑动 / 剥离测试仪 (得自 IMASS), 在 229cm/min (90 英寸 / 分钟) 的速度、2 秒的延迟和 5 秒的数据采集条件下, 测定 180° 剥离粘合力。在初始时间以及以下时间间隔后测量剥离粘合力: 5 分钟、1 小时、24 小时和 48 小时。层合体样本在测量之间平坦保存。对每个层合体进行三次测试, 将平均值记录在表 2 中。

[0074] 表 2

[0075]

实例	厚度 比率 (第二/第一)	平均剥离粘合力 (N/dm)			
		初始	5 分钟	1 小时	24 小时
C3	-	47	NM	NM	61

[0076]

C4	20	46	54	93	93
C5	6	61	76	71	78
C6	4	70	62	77	76
8	20	49	56	62	82
9	6	37	54	66	71
10	4	33	50	58	73

[0077] 在不脱离本发明的精神和范围的前提下,本发明的各种修改和更改对本领域的技术人员将显而易见。

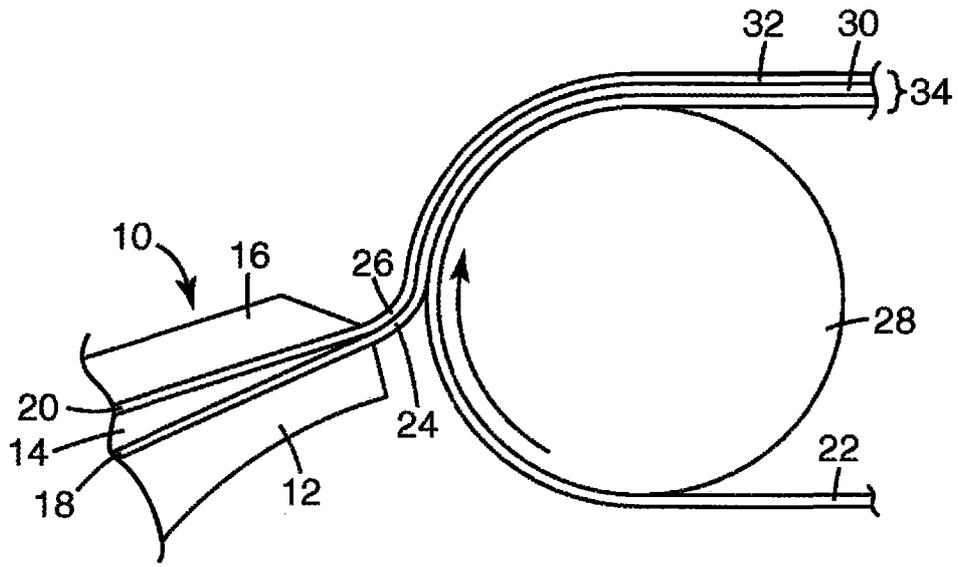


图 1