

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 18/10

C08G 18/12 C08G 18/28



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01812120.9

[43] 公开日 2003年9月3日

[11] 公开号 CN 1440433A

[22] 申请日 2001.5.9 [21] 申请号 01812120.9

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 30 [33] US [31] 09/608,283

[86] 国际申请 PCT/US01/15085 2001.5.9

[87] 国际公布 WO02/02244 英 2002.1.10

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.30

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 罗伯特·J·弗莱明

迈克尔·E·梅赫西科莫

大卫·J·施赖菲尔斯

斯蒂文·H·戈茨

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

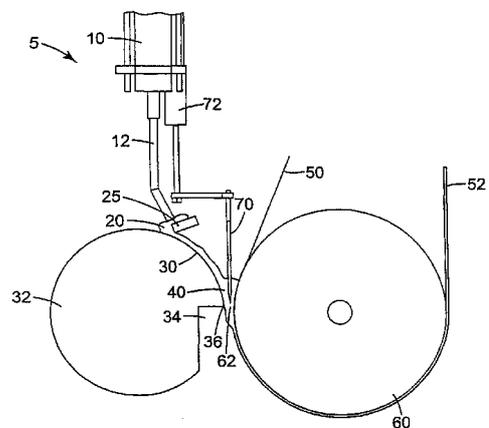
代理人 顾红霞 朱登河

权利要求书 10 页 说明书 24 页 附图 8 页

[54] 发明名称 涂覆设备以及涂覆一种聚合物涂层的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于将一种聚合物涂层涂覆到一个基体上的方法。通过对聚合物前体的涂覆区(8)的干扰,一种快速固化聚合物的光滑涂层可被涂覆在一个基体上。本发明还涉及一种用于涂覆聚合物的设备(5)。在一个实施例中,一种振动分配器用于将聚合物前体涂覆到一个散布表面(30)上。聚合物前体从表面(30)流下并且被输送到一个移动网状材料(50)上。无需拆卸或者停工,通过分配器向下流动的溶剂可提供有效的清洁。



ISSN 1008-4274

1. 一种涂覆设备，包括：

散布表面；

5 接收支撑件，所述接收支撑件具有与所述散布表面相对的表面；

至少一个化学分配器，所述化学分配器在操作过程中可将一种聚合物前体组合物分配到所述散布表面上；以及

设置在散布表面和所述接收支撑件之间的一个区域中的涂覆区扰动器。

10

2. 如权利要求1所述的涂覆设备，其特征在于，所述散布表面和接收支撑件之间具有一定间隙，在操作过程中，所述聚合物前体组合物可沿着所述散布表面流向所述间隙；

所述化学分配器设置在所述散布表面的至少一部分的上方，并且重力将散布表面上的所述聚合物前体组合物向下拉向所述间隙。

15

3. 如权利要求2所述的涂覆设备，其特征在于，所述涂覆区扰动器包括一种静态扰动器，并且所述涂覆区扰动器具有至少两个相对的侧面，在操作过程中，聚合物前体组合物经过所述至少两个相对的侧面。

20

4. 如权利要求3所述的涂覆设备，其特征在于，所述分配器包括一种振动分配器。

25

5. 如权利要求3所述的涂覆设备，其特征在于，所述接收支撑件包括一种网状材料。

6. 如权利要求2所述的涂覆设备，其特征在于，所述涂覆区扰动器包括一种主动式扰动器。

7. 如权利要求1所述的涂覆设备，其特征在于，所述涂覆区扰动器包括一种可移动的扰动器。

5 8. 如权利要求7所述的涂覆设备，其特征在于，所述接收支撑件包括一种网状材料。

9. 如权利要求6所述的涂覆设备，其特征在于，所述接收支撑件包括一种运载辊。

10 10. 如权利要求6所述的涂覆设备，其特征在于，所述散布表面的形状为弧形或者直的斜坡形，所述主动扰动器包括可移动的探头。

11. 如权利要求10所述的涂覆设备，其特征在于，所述分配器为一种振动分配器。

15

12. 如权利要求11所述的涂覆设备，其特征在于，所述分配器包括一种销式混合器。

20 13. 如权利要求11所述的涂覆设备，其特征在于，所述分配器具有排出管，所述排出管具有横截面积为0.3至20平方厘米的孔。

14. 如权利要求11所述的涂覆设备，其特征在于，所述扰动器与所述振动分配器机械地连接。

25 15. 如权利要求6所述的涂覆设备，其特征在于，所述扰动器包括探头，所述探头具有从包括直杆、扁平杆、多叉、搅拌叶板、带、具有凹口的缸体和船的一组形状中选择出来的形状。

30 16. 如权利要求6所述的涂覆设备，其特征在于，所述涂覆设备还包括设置在分配器和散布表面之间的挡板。

17. 如权利要求8所述的涂覆设备，其特征在于，所述涂覆设备还包括两个边缘挡堰，所述边缘挡堰的形状和位置与所述网状材料的表面相符，但不与之接触。

5

18. 如权利要求2所述的涂覆设备，其特征在于，所述间隙的宽度在25至1000微米之间。

10

19. 如权利要求8所述的涂覆设备，其特征在于，所述网状材料是从包括隔离纸、织物和嵌在纸载体上的聚乙烯层中的涂覆金属的玻璃珠的一组材料中选择的一种材料。

20. 一种涂覆设备，包括：

散布表面；

15

网状材料，所述网状材料具有与所述散布表面相对的第一表面；

以及

至少一个振动化学分配器，所述振动化学分配器在操作过程中可将一种聚合物前体组合物分配到所述散布表面上，而不将聚合物前体组合物直接分配到网状材料或者涂覆区中；

20

其中，所述散布表面和网状材料之间具有一定间隙，在操作过程中，所述聚合物前体组合物可沿着所述散布表面流向所述间隙。

25

21. 如权利要求20所述的涂覆设备，其特征在于，在操作过程中，重力将散布表面上的所述聚合物前体组合物向下拉向所述间隙。

30

22. 如权利要求21所述的涂覆设备，其特征在于，所述网状材料在与所述第一表面相对的一侧上具有第二表面，所述第二表面接触一个载体表面，所述载体表面是从包括平床、转动的运载辊和非移动的辊的一组载体表面中选择的。

23. 如权利要求21所述的涂覆设备，其特征在于，所述涂覆设备还包括设置在分配器和散布表面之间的挡板。

5 24. 如权利要求21所述的涂覆设备，其特征在于，所述涂覆设备还包括设置在所述散布表面和网状材料之间的一个区域中的涂覆区扰动物。

25. 如权利要求24所述的涂覆设备，其特征在于，所述涂覆区扰动物与所述振动分配器相连。

10

26. 如权利要求20所述的涂覆设备，其特征在于，所述网状材料包括一种织物。

15 27. 如权利要求20所述的涂覆设备，其特征在于，所述涂覆设备还包括两个边缘挡堰，所述边缘挡堰的形状和位置与所述网状材料的表面和散布表面相符，所述边缘挡堰在操作过程中防止在涂覆区中的材料通过边缘挡堰泄漏。

20 28. 如权利要求20所述的涂覆设备，其特征在于，所述间隙的宽度在25至1000微米之间。

29. 一种涂覆设备，包括：

设置在辊上的网状材料，在操作过程中，所述网状材料可随着辊的转动而移动；

25 所述网状材料具有上表面和下表面，以及具有一定的宽度；

化学分配器，所述化学分配器能够将一种聚合物前体组合物分配到所述网状材料的上表面上；

与所述网状材料的上表面的一部分相对的第二表面，所述第二表面与网状材料的上表面相互之间保持一定的间隔；

第二表面和网状材料的上表面的最接近部分限定了一个间隙，在操作过程中，在与所述间隙相邻的位置处形成一个聚合物前体组合物的涂覆区；以及

5 可移动的涂覆区扰动器探头，在操作过程中，所述可移动的涂覆区扰动器探头延伸到所述聚合物前体组合物的涂覆区并且沿着平行于所述网状材料的宽度方向移动。

30. 如权利要求29所述的涂覆设备，其特征在于，所述聚合物前体组合物的涂覆区形成在所述间隙的上方，所述第二表面是一个散布表面；并且所述网状材料包括隔离纸、塑料薄膜或者织物。

31. 如权利要求29所述的涂覆设备，其特征在于，所述涂覆设备还包括设置在分配器和散布表面之间的挡板。

15 32. 如权利要求29所述的涂覆设备，其特征在于，所述分配器是一种振动分配器。

33. 如权利要求32所述的涂覆设备，其特征在于，所述涂覆区扰动器与所述振动分配器相连。

20 34. 如权利要求29所述的涂覆设备，其特征在于，所述涂覆区扰动器沿着直线移动。

25 35. 如权利要求29所述的涂覆设备，其特征在于，所述涂覆区扰动器包括多叉扰动器。

36. 如权利要求29所述的涂覆设备，其特征在于，所述第二表面具有一个特富隆涂层。

30 37. 一种用于将聚合物涂覆到一个基体上的方法，包括：

形成一个聚合物前体组合物的涂覆区，其中所述涂覆区的一部分与
所述基体的表面接触；

干扰所述聚合物前体组合物的涂覆区；以及
使所述基体经过所述聚合物前体组合物的涂覆区。

5

38. 如权利要求37所述的方法，其特征在于，所述基体是一种网状材料。

10

39. 如权利要求38所述的方法，其特征在于，利用移动通过所述涂覆区的探头干扰所述聚合物前体组合物的涂覆区。

40. 如权利要求39所述的方法，其特征在于，所述聚合物前体组合物是热反应的并且具有2至20分钟的固化时间。

15

41. 如权利要求40所述的方法，其特征在于，所述聚合物前体组合物是剪切稀释的。

42. 如权利要求39所述的方法，其特征在于，所述聚合物前体组合物含有重量百分比小于5%的不反应的组分。

20

43. 如权利要求37所述的方法，其特征在于，所述聚合物前体组合物基本上是无溶剂的。

25

44. 如权利要求43所述的方法，其特征在于，所述聚合物前体组合物涂覆区的温度在80至120°C之间。

45. 如权利要求37所述的方法，其特征在于，所述聚合物前体组合物涂覆区的高度为1至12厘米。

46. 如权利要求39所述的方法，其特征在于，所述网状材料以约10至50米/分钟的速度移动。

47. 如权利要求46所述的方法，其特征在于，所述网状材料的宽度为0.5至3米。

48. 如权利要求47所述的方法，其特征在于，所述网状材料为一种回射片。

49. 如权利要求43所述的方法，其特征在于，所述聚合物前体组合物是热反应的并且具有4至10分钟的固化时间。

50. 如权利要求38所述的方法，其特征在于，在所述聚合体前体组合物的涂覆区下方，所述网状材料在重力的拉动作用下向下移动。

51. 如权利要求50所述的方法，其特征在于，所述聚合体前体组合物的涂覆区形成在散布表面和网状材料之间；

所述网状材料和散布表面的最接近部分形成了一个间隙；所述聚合体前体组合物的涂覆区的底部与所述间隙接触，并且所述聚合体前体组合物的涂覆区的相对侧面是所述聚合体前体组合物的涂覆区的顶表面；以及

所述聚合体前体组合物的涂覆区的顶表面的宽度比所述间隙的宽度大100至4000倍。

52. 一种物品包括利用权利要求37所述的方法制造的涂层。

53. 一种服装物品包括利用权利要求37所述的方法涂覆的织物。

54. 如权利要求53所述的物品，其特征在于，所述织物包括一种回射织物，所述回射织物在经过10个工业洗涤和干燥周期后具有至少100新国际烛光/勒克司/平方米的回射性能。

5 55. 如权利要求37所述的方法，其特征在于，所述聚合物前体组合物包括由一种异氰酸盐和一种二醇制成的预聚合物。

56. 一种组合物，包括二烷氧基和三烷氧基羟基亚烷基氨基甲酰基亚烷基-烷氧基硅烷的混合物，其中二烷氧基和三烷氧基羟基亚烷基氨基甲酰基亚烷基-烷氧基硅烷的摩尔比在1:3至3:1的范围内。
10

57. 如权利要求56所述的组合物包括可在低于200℃的温度下热反应的多元醇和异氰酸盐。

15 58. 如权利要求56所述的组合物包括重量百分比小于10%的非反应组分。

59. 如权利要求58所述的组合物包括重量百分比小于5%的非反应组分。
20

60. 如权利要求59所述的组合物基本上不包含溶剂。

61. 如权利要求59所述的组合物具有2至20分钟的固化时间。

25 62. 如权利要求56所述的组合物包括由包含二异氰酸盐的混合物与在二异氰酸盐中的二醇反应所形成的预聚合物，二醇的摩尔比在3:1至5:1的范围内。

63. 如权利要求62所述的组合物包括由包含二异氰酸盐的混合物与在二异氰酸盐中的二醇反应所形成的预聚合物，二醇的摩尔比约为4:1。

5 64. 如权利要求62所述的组合物，其特征在于，所述预聚合物在室温下可稳定储放，在10天的时间内其粘度小于10%。

65. 如权利要求56所述的组合物，其特征在于，在二烷氧基和三烷氧基增粘剂中的烷氧基团是从包括乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基和己氧基的一组基团中独立地选择出来的。
10

66. 如权利要求56所述的组合物，其特征在于，所述组合物是剪切稀释的。

15 67. 如权利要求56所述的组合物，其特征在于，所述增粘剂包括2-羟基-1-甲基乙苯IN-[3-(1,1-二乙氧基-1-甲基硅基)丙基)氨基甲酸盐(HPDEMESC)和2-羟基-1-甲基乙苯IN-[3-(1,1,1-三乙氧基-1-甲基硅基)丙基)氨基甲酸盐 (HPTESC)。

20 68. 一种物品包括一种聚合物涂层，其特征在于，所述聚合物涂层是利用权利要求56所述的组合物制成的。

69. 如权利要求68所述物品，其特征在于，所述聚合物包括聚亚安酯。

25

70. 如权利要求68所述物品，其特征在于，所述涂层被沉积在回射片层上。

71. 如权利要求 69 所述物品，其特征在于，所述物品包括一种回射织物，所述回射织物在经过至少 80 周的时效处理后，在经过 10
30

个工业洗涤和干燥周期后具有至少 100 新国际烛光/勒克司/平方米的
回射性能。

涂覆设备以及涂覆一种聚合物涂层的方法

5 技术领域

本发明涉及用于将一种聚合物涂层涂覆到基体上的方法和设备。

背景技术

10 用于将聚合物涂层涂覆到移动网状材料（web）上的工艺和设备
早已用于地毯、织物（诸如防水织物）、贴花产品（decal）、挠性复
合材料以及其他许多商业上重要的物品的制造中。在网式基体上涂覆
聚合物层早已成为对技术产生较大影响的领域。常用的涂覆方法包
括：浸渍涂敷、杆式涂覆（rod coating）、刮板涂覆、气刀涂覆、凹
15 版涂覆、正反辊涂覆、狭槽和挤压涂覆（slot and extrusion coating）、
滑动涂覆和幕帘涂覆。见Cohen, E. in “Modern Coating and Drying
Technology,” Chap. 1, VCH Publishers, ISBN 1-56081-097-1。

下面对关于涂覆设备和工艺的几个专利进行简要的描述。

20 Zemlin在1975年授权的美国专利US 3,891,785中披露了一种用于
形成聚亚安酯涂层的无溶剂的两部分式系统。在Zemlin的工艺中，快
速混合的组合物被沉积在移动的织物上。织物在刮涂元件的作用下运
送该组合物，该刮涂元件限制向前运送的组合物量并且作为一种涂
层将该成散布布在表面上。在该刮涂元件的前面形成一个辊压区。剪
25 切稀释（shear-thinning）是Zemlin的反应混合物的一个重要特性。当
沉积在移动表面上时，剪切力很低并且混合物的粘度很高。在辊压区
中增加剪切力，并且在刮涂过程中达到最大。

Herzhoff等在美国专利US 3,893,410中披露了一种级联涂覆装置，
30 该装置具有用于每一种涂覆液体的并且被输送间隙中断的倾斜流动平

面。液体向下流动以形成一个涂覆弯月面并且被涂覆在一个向上移动的片材上。类似地，Russell在美国专利US 2,761,791中披露了一种工艺，其中四种单独的涂覆组合物被泵送到滑动表面上，所述涂覆组合物在重力作用下从滑动表面上流下以形成单独的层，这些单独的层向下流向涂覆珠。四层被向上移动的网状材料拾取以在网状材料上形成一个四层叠层。

Sitler在美国专利US 4,139,662中披露了一种涂覆设备，其中两种组合物在一个混合头中被结合并且通过软管被分配。所述软管与一种常规的往复装置相连，往复装置使软管的开口在一个流槽的两端之间往复移动。所述流槽位于一种移动的片材上方并且垂直于在其下方移动的片材。一个带有螺纹的杆位于所述流槽内并且测量从所述流槽通过狭槽达到移动的网状片材上的快速反应饱和剂。

快速固化化学物质对于涂覆聚合物涂层是有利的；但是，重要的问题是聚合物在涂覆设备内的固化。Mutch在美国专利US 3,832,427中披露了关于可被方便地打开以进行人工清洁（诸如刷洗和刮擦）的设备的设计要求。在Mutch的设备中，在操作结束时，进行控制以提升涂覆装置压模使之离开工作台，清洁用的溶剂和空气吹过混合器和涂覆装置压模。虽然在完成该工序后，可是Mutch认为在压模打开后仍然需要对压模通道的内表面进行人工清洁。

Pipken在美国专利US 4,345,543中披露了一种用于涂覆移动的网状材料的方法和设备。在该方法中，涂覆材料从导管被直接供给到一个涂覆区中。网状材料经过所述涂覆区的一侧。涂覆材料在网状材料表面和由柔软膜片支撑的光滑薄膜的表面之间被拉下。柔软膜片所产生的作用力控制涂层的厚度。

从这些专利和科技文献中可以看出，人们一直希望提供更有效的、快速的和需要较少资源（即，费用低）的新工艺。已经认识到，

对设备的要求是能够处理快速固化的混合物并且易于清洁。另外，近30年来，关于环境保护的问题越来越重要，诸如减少或者消除溶剂以及避免喷涂工艺（这可能导致空气污染）。

5 发明概述

在一方面，本发明提供一种涂覆设备，包括：散布表面；接收支撑件，所述接收支撑件具有与所述散布表面相对的表面；至少一个化学分配器，所述化学分配器在操作过程中可将一种聚合物前体组合物分配到所述散布表面上；以及设置在散布表面和所述接收支撑件之间的一个区域中的涂覆区扰动器。优选地，所述散布表面和接收支撑件之间具有一定间隙，在操作过程中，所述聚合物前体组合物可沿着所述散布表面流向所述间隙。在操作过程中，占据在所述散布表面和接收支撑件之间的一个区域的涂覆区被涂覆区扰动器干扰。

15 在另一个方面，本发明提供一种涂覆设备，包括：散布表面；网状材料，所述网状材料具有与所述散布表面相对的第一表面；以及至少一个振动化学分配器，所述振动化学分配器在操作过程中可将一种聚合物前体组合物分配到所述散布表面上，而不将聚合物前体组合物直接分配到网状材料或者涂覆区中。所述散布表面和网状材料之间具
20 有一定间隙，在操作过程中，所述聚合物前体组合物可沿着所述散布表面流向所述间隙。

在另一个方面，本发明提供一种涂覆设备，包括：设置在辊上的网状材料，在操作过程中，所述网状材料可随着辊的转动而移动；
25 所述网状材料具有上表面和下表面，并具有一定的宽度；化学分配器，所述化学分配器能够将一种聚合物前体组合物分配到所述网状材料的上表面上；与所述网状材料的上表面的一部分相对的第二表面，所述第二表面与网状材料的上表面相互之间保持一定的间隔，其中第二表面和网状材料的上表面的最接近部分限定了一个间隙；以及可移动的
30 涂覆区扰动器探头，在操作过程中，所述可移动的涂覆区扰动器探头

的范围内；以及利用这种组合物制成的物品。已经发现，利用这种组合物制成的物品在经过时效处理后，具有极好的耐洗涤性。

5 许多所披露的实施例可提供许多优点，诸如：无需使用溶剂或者非反应性的稀释剂，经济和可靠地处理，使用快速固化的反应化学物质不会产生块丛，可不连续地处理以及无需长时间停工即可对设备进行清洁，即使在相同的生产中也能够快速改变化学组分以改变产品性能，利用单个宽孔分配器进行操作，高生产率，在宽的基体上以高的网状材料速度操作，与多种基体的兼容性，生产光滑的聚合物涂层并且没有起皱、胶凝体或者拖尾，和/或者具有极好的所需性能的最终产品，诸如极好的粘附和耐洗涤性能

10

从附图和下面对本发明的详细描述中可以看出这些和其他优点，其中类似的附图标记表示类似的部件。但是，应该理解的是，附图和说明书仅是说明性的，不能理解为对本发明的保护范围的限定。

15

术语表

“涂覆区扰动器”可是一种能够对一个涂覆区内的转动流动产生干扰的静态扰动器，或者优选地是一种诸如移动探头的主动式扰动器。尽管主动式扰动器通常能够干扰涂覆区内的流动，但是无需进行流动分析以限定主动式扰动器。

20

“涂覆区”是与网状材料和散布表面接触的聚合物前体组合物的存储区，并且其厚度大于在被涂覆的网状材料上的涂层厚度。

25

“散布表面”指的是聚合物涂层组合物可流到的任何表面。

“运载支撑件”是用于网状材料的支撑件。

延伸到所述聚合物前体组合物的涂覆区并且沿着平行于所述网状材料的宽度方向移动。在操作过程中，在与所述间隙相邻的位置处形成一个聚合物前体组合物的涂覆区。扰动器“沿着平行于所述网状材料的宽度方向移动”不限制探头仅在该方向上移动，例如，探头可以之字形或者波纹状移动。但是，在一个优选实施例中，探头沿着平行于片材宽度的方向直线移动—这种移动方式可使结构简单、操作可靠，并且还能够对涂覆区提供有效的干扰。

在另一个方面，本发明提供一种用于将一种聚合物涂覆到一个基体上的工艺，包括：形成一个聚合物前体组合物的涂覆区，所述涂覆区的一部分与所述基体的表面接触；干扰所述聚合物前体组合物的涂覆区；以及使所述基体经过所述聚合物前体组合物的涂覆区。

本发明还提供一种利用涂覆设备将一种聚合物涂覆到一种基体上的工艺。该涂覆设备包括：散布表面；接收支撑件，所述接收支撑件具有与所述散布表面相对的表面；以及至少一个化学分配器，所述化学分配器在操作过程中可将一种聚合物前体组合物分配到所述散布表面上。所述散布表面和接收支撑件之间具有一定间隙，在操作过程中，所述聚合物前体组合物可沿着所述散布表面流向所述间隙。优选地，所述间隙是这样设定的，即，重力将散布表面的斜坡上的所述聚合物前体组合物向下拉向所述间隙。该工艺包括：使一种聚合物前体组合物通过一个涂覆设备，从化学分配器直接将一种聚合物前体组合物向下分配到所述散布表面上；在分配聚合物前体组合物的同时移动网状材料；以及在分配后，利用一种能够去除在分配器和散布表面上的残余聚合物前体组合物的清洁溶剂对分配器进行向下冲刷，从而对分配器和散布表面进行清洁。

本发明还提供一种组合物，该组合物包括二烷氧基和三烷氧基羟基亚烷基氨基甲酰基亚烷基-烷氧基硅烷的混合物，其中二烷氧基和三烷氧基羟基亚烷基氨基甲酰基亚烷基-烷氧基硅烷的摩尔比在1:3至3:1

“间隙”是用于控制涂层厚度的在刮涂元件和接收表面之间的间隔。在许多实施例中，该间隔的距离改变，在这种（最典型的）情况下，间隙是由刮涂元件和接收表面之间的最接近部分限定的。在许多优选实施例中，散布表面也是刮涂元件。

5

“可移动的基体”指的是能够移动通过涂覆区的网状材料或者其他材料。

10

“聚合物”指的是规则或者不规则地设置的由至少五个重复的单元构成的分子。

“聚合的”指的是包括一种聚合物。

15

“聚合物前体组合物”指的是一种包括反应单体、低聚物和/或在处理过程中反应以形成摩尔重量较大的聚合材料的聚合物的组合物。

“接收支撑件”是一种运载支撑件或者可移动的基体。

附图简述

20

图1是所披露的涂覆设备的侧视图。

图2是图1的设备的前视图和侧视图。网状材料和运载辊已经被去除以便于能够看到聚合物前体组合物的涂覆区。该图的右侧示出了两种可替换的主动扰动器设计。

25

图3是涂覆设备的一个前视图和侧视图，并且网状材料和运载辊已经被去除。箭头表示流体流动的方向。

图4示出了一种可伸缩的探头组件。

图5示出了用于使分配器和涂覆区扰动器探头的振动设备。

图6是表示用于将涂层涂覆到网状材料的生产线的示意性侧视图。

图7示出了制备二烷氧基和三烷氧基羟基亚烷基氨基甲酰基亚烷基-烷氧基硅烷增粘剂的合成方式。

图8示出了带卷。

图9示出了一种防水衣服。

5

实施例详述

在描述本发明的图示实施例过程中，为了清楚起见，使用特定的术语。但是，本发明并不限于所选择的这些词语，应该理解的是，所选择的每一个词语包括所有作用类似的技术等同形式。

10

附图中示出了涂覆设备5的一个实施例，涂覆设备5包括振动化学分配器10，在操作过程中，振动化学分配器10来回振动，同时将一种聚合物前体组合物20分配在可选择的挡板25和散布表面30上。在所示的实施例中，散布表面30是涂覆杆32的表面。聚合物前体组合物20在重力作用下向下流入到涂覆区40中。网状材料50向下移动（在图1中沿着逆时针方向）经过涂覆区40，网状材料50被聚合物前体组合物涂覆并且作为被涂覆的网状材料52离开运载辊60。在操作过程中，扰动装置70使涂覆区40扰动以防止可能导致涂覆材料在被涂覆的网状材料52上的不均匀分布的聚合物丛块的形成。可通过控制网状材料50的表面和散布表面30之间的间隙62（即，最短的距离）可改变网状材料上的涂层厚度。

15

20

25

30

振动化学分配器10可将聚合物前体组合物分配在散布表面上。可利用本领域已知的各种装置实现振动。优选地，分配器安装在轨道上并且来回振动。一种适合的商用振动器是由Hoerbiger-Origa Corp., Glendale Heights, IL（无杆缸体部分no. 25-2021/20 x 26-B-M; RS 限位开关部分no.2676-0201/5）提供的。振动的宽度可被设定为任何需要的宽度，例如对于条纹可选择窄的宽度并且对于图案可选择可变的宽度。通常，振动宽度对应于网状材料50的宽度以实现在网状材料的整个宽度上的均匀涂覆。在一个用于涂覆网状材料的整个宽度的实施例

中，振动的宽度为网状材料宽度的85%至100%；优选地为网状材料宽度的90%至95%。振动的速度和周期优选地被控制以在散布表面上均匀地分配组合物；实现这种功能的技术在本领域是已知的，例如见美国US 4,209,557。在一个优选实施例中，该分配器也是一种混合器。

5 反应组分可由独立的管线输送并且在混合器中混合。混合器的非限定性实施例包括变速混合器、静态混合器和媒体混合器。混合器优选地是一种销式混合器，销式混合器是这样一种装置，即，具有一个轴和多个从该轴向外延伸的销，轴在一个腔内转动，所述腔具有多个位于腔室的内周边周围并且向内朝向转动轴的销，位于腔上的销的位置与

10 位于轴上的销的位置是交错的。适合的销式混合器可在市场上获得。一种适合的销式混合器的一个示例是由Max Machinery, Inc. (Healdsburg, California, USA) 并且基本上与Max Machinery's "Urethane Processing System: Instruction Manual," pub. No. 600-000-350 (Rev 1/98) 中的46-47页中所描述的类似。在该图中示出的元件14

15 是可用于控制混合分配器的温度的任意一种热交换元件。

排出管12可用于将来自于混合器10的聚合物前体组合物输送到散布表面30附近。优选地，该设备使用一个分配器。在次优选实施例中，多个分配器可分配相同或者不同的组合物。例如，可从分开的分配器

20 中分配两种或者多种反应组合物。优选地，排出管具有一个宽孔而不是比较容易堵塞而且难于清洁的狭槽、莲蓬头或者喷嘴结构。这能够减少累积在管壁处的凝胶体。如果使用的孔过大，那么胶凝作用会使孔的尺寸变小直至达到湍流，但是存在着凝胶体本身最后会耗尽的危险。如果使用的孔过小，那么会产生不必要的压力并且管中的流动具有过大的速度，在散布表面上流动太快可能会影响涂覆过程。一种优

25 选的排出管的横截面积为0.3至20立方厘米，更优选地为1至5立方厘米。尽管本发明设备可用于实验室规模的操作，但是优选地用于工业规模的操作。因此，分配器应该具有输送量，对于反应组合物（即，不包括溶剂和不起反应的稀释剂），输送量优选地大于每分钟3000克

30 (g/min)。

5 聚合物前体组合物20被分配到散布表面30上。聚合物前体组合物可能首先被分配到（或者至少部分地分配到）可选择的挡板25。通常，挡板至少与振动长度一样长。相信，从供给材料到涂覆区中的流体的速度差越大，达到良好涂覆效果所需的散布表面也越大，这是由于材料耗费较长的时间达到涂覆区并且连续地而不是断续地进入涂覆区。挡板可提供附加的分配表面区域并且可有助于形成落在散布表面30上的材料幕帘20。挡板是可选择的，这是因为已经发现，在一些系统中，不使用挡板也可获得极好的涂覆效果。

10

散布表面30有助于控制聚合物前体组合物流入到涂覆区40中。散布表面可具有多种形状，这些形状包括但不限于弧形、直的斜坡和曲线形斜坡。在一个优选实施例中，散布表面具有表面涂层，诸如特富隆(Teflon™)，以保护表面并且使其比较容易清洁。在另一个优选实施例中，散布表面覆有一种薄膜，诸如聚乙烯薄膜，在使用后，对该薄
15 清洁或者扔掉并且换一个的。相信，在没有先通过散布表面30的情况下，将组合物直接分配到涂覆区中可能会产生不希望的效果，诸如跟随排出管12的拖尾。由于散布表面能够使较小的涂覆区具有进入涂覆区的连续流，因此散布表面也是具有优势的。

20

在图中所示的实施例中，散布表面是涂覆杆32表面的一部分。在所示实施例中，涂覆杆具有凹口34，凹口34可有助于防止不均匀的涂覆效果，诸如起皱；但是，在许多情况下，不使用凹口也可获得均匀的涂覆效果。在涂覆杆中的温度变化可能在涂覆杆中产生挠曲和/或弯曲，从而产生涂层厚度的变化。因此，优选地诸如利用使一种加热或者冷却流体通过涂覆杆来积极地控制散布表面的温度。表面30优选地是光滑的以避免聚合物在表面30上固化的凹穴。
25

涂覆区40的一边由散布表面30界定，另一边由网状材料50的表面
30 界定。涂覆区的底部被限定为散布表面30和网状材料50（在图1中的

间隙62)的最靠近的部分。涂覆区的顶表面48的宽度优选地至少为间隙62的宽度的三倍,优选地比间隙62的宽度大100倍至4000倍。在一个用于工业制造的实施例中,顶表面的宽度优选地在1厘米至4厘米的范围内。涂覆区的长度倍限定为平行于涂覆杆32或者运载辊60的轴线的尺寸,高度是垂直于作为间隙62和涂覆区的顶表面48之间的最短距离的宽度的方向,宽度是垂直于高度和长度的方向。涂覆区的高度44较好为1至12厘米,优选地为2至5厘米。高度太小(以及体积太小)可能导致不均匀涂覆。高度太大可能会在涂覆区内形成胶凝体并且导致堵塞、拖尾或者丛块涂覆。在一个优选实施例中,涂覆区的至少一边为倒弧,优选地,两边都是倒弧。通常,涂覆区的每一端是由边缘挡堰(未示出)界定的。优选地使边缘挡堰的形状和位置与网状材料50的表面和散布表面30相符。边缘挡堰优选地应该不接触网状材料的表面,尽管在一些情况下,最小限度的接触是可接受的。这样,可精确地控制涂覆区的长度。

15 在所示实施例中,间隙62控制涂覆厚度。当聚合物前体组合中没有溶剂时,涂覆厚度在间隙的宽度的50%至100%之间,在固化过程中具有较小的收缩率。间隙宽度可被调整以达到所需的涂覆宽度。在一些优选实施例中,间隙宽度在25微米和1000微米之间,优选地在100和500微米之间。如果需要均匀的涂层,那么重要的是,间隙在所需的涂层宽度上具有恒定宽度。这样,在优选实施例中,散布表面也用作一个控制涂层厚度的刮涂元件。在其他实施例(未示出)中,可利用一个单独的刮涂元件控制涂层厚度。例如,如果网状材料50的移动方向相反,那么设置在网状材料表面上的刮涂元件(未示出)可用于控制涂层厚度。

25 当网状材料50通过涂覆区40时被涂覆以形成被涂覆的网状材料52。优选地,网状材料50是一种辊到辊的网状材料线的一部分。本发明能够涂覆许多种网状材料。非限定性示例包括纸、隔离纸、合成织物和天然织物、皮革、机织织物、无纺织物、连续挠性带、塑料薄膜、

30

5 复合物以及模制成一定形状的挠性模制产品（诸如硅橡胶）。在一些实施例中，网状材料以大卷的形式被购买。在其他的实施例中，网状材料可在涂覆设备中处理之前形成；例如，可利用熔化吹制的方法制成无纺织物网。在一个优选实施例中，网状材料包括嵌在纸载体上的聚乙烯层中的涂覆金属的玻璃珠；在涂覆聚合物前体组合物并且固化后，可剥离纸载体和聚乙烯层以露出回射片层材料。这样的回射片层材料制品在授权于3M公司的早期美国专利中得到描述，诸如美国专利US 5,128,804和US 5,200,262。

10 运载辊60优选地是光滑和均匀的以适于均匀的涂层；但是，在一些情况下，如果需要的话，可使用一种带有图案的运载辊以获得可变的涂层厚度。在运载辊上的凸起和碎片可能会在涂层中产生缺陷。另外，温度控制和运载辊的导热性可影响辊的热膨胀，从而使涂覆间隙均匀。运载辊优选地足够大以使由于涂覆作用力所产生的机械弯曲在一个可接受的范围内。较大尺寸的涂覆辊也比较容易清洁，因此能够避免由于累积在辊上的碎片所产生的涂层缺陷。运载辊优选地是一种可被机械驱动的或者利用于网状材料之间的接触摩擦自由转动的转动

15 辊。非优选的是，运载辊可具有诸如平床或者静止辊或者曲面的形状。

20 涂覆区40被扰动器70干扰。扰动器可是一种静态扰动器或者主动扰动器。静态扰动器是被设置在涂覆区内的非移动板、箔片或者诸如螺旋形杆的复杂形状，从而在静态扰动器周围产生湍流以干扰涂覆区内的凝胶体形成。可产生湍流的诸如螺旋形杆的复杂形状通常被称为静态扰动器。这与在涂覆区的一边的板是在涂覆区的一侧上的用于在涂覆区内简单地产生翻滚流动的板是截然不同的一本发明的静态扰动器不仅仅是在涂覆区的一侧上产生翻滚流动的刮涂元件。在涂覆区内的翻滚流动可在涂覆区的中心内产生一个比较静态的区域，导致在该涂覆区中形成固体材料串。

25

优选地，扰动器是一种主动的扰动器。在一些情况下，一种主动扰动器可将能量投射到涂覆区中以干扰固体的形成。一种示例是被浸没在涂覆区中的声束投射器（诸如换能器头）。优选地，主动扰动器是一种移动探头70，通过使移动探头70实体地移动通过并干扰涂覆区来干扰固体的形成。适合的形状的示例包括：直杆、搅拌叶板、尖头、扁平头以及沿着平行于涂覆杆的方向延伸的带或者船。一种多叉的扰动器比单叉的扰动器效果好，这是由于这更有利于混合。探头可沿着直线、之字形、波纹状或者其他的路径移动通过涂覆区。在一些实施例中，探头可沿着一个以上的方向移动。例如，在一个优选实施例中，探头是一种能够在转动的同时沿着涂覆区的长度方向移动的转动叶板。

图2中的右侧示出了两种其他形式的主动扰动器。直叶板51或者带有多个圆形凸起或者销的杆53可位于涂覆区中并且沿着涂覆区的长度，能够围绕它们的长度转动。

在一个优选结构中，探头70与振动分配器10相连。该结构是经济的并且确保在整个振动长度上混合。可利用带有螺纹的探头安装部件78或者其他适合的装置实现这种连接。在另一个实施例中，探头与振动分配器是分开驱动的。

图4中示出了一种优选的探头组件71。气缸74可使探头固定件73向上或者向下移动。上部位置是备用位置并且下部位置是工作位置。多轴线工作台76具有用于使探头70的工作位置前后和上下移动（与部件73、74、77和78一起）的圆形凸起（未示出）（这种调节比气缸的上下移动更精细）。气缸通过安装板77与多轴线工作台相连。探头之间的间隔是由探头固定件73的形状确定的。改变探头固定件的形状能够使探头的间隔变得更窄或者更宽。

图5中示出了振动设备的一个实施例的前视图。分配器10和分配器马达81通过支撑缸体83与分配器台车组件82相连。分配器台车组件82与驱动带84相连并且在支撑轮88上的主导轨86上被拉动。驱动轮90被安装在主导轨86上。驱动轮由电动马达（未示出）提供动力并且驱动轮的运动拉动台车组件82使其沿着导轨86和98来回移动。台车组件具有一组包括12个支撑轮88（8个在主导轨86上，4个在导轨98上）。供给管线92将化学物质从储放容器（未示出）输送到分配器10。供给管线92沿着支撑导轨98振动以使供给管线与分配器台车组件82一起振动。

聚合物前体组合物20包含能够反应以形成摩尔重量较高的种类的反应性化学组分。随着反应的进行，组合物的粘度增大。本发明的设备和方法广泛地适用于范围很广的聚合物化学上。通常，聚合物前体组合物是热反应的（包括在室温或者低于室温的温度下的热反应）。

“热反应”组合物是无需光子能反应以在低剪切率下形成高粘度组合物的组合物（这种粘度变化是由于在组合物中形成了摩尔重量较高的种类）。但是，该组合物还包括或者以替换的形式包括能够在存在光子能的情况下反应以形成粘度增大的化合物的光子反应化学系统。例如，该组合物可包含一种能够在暴露在光子下产生路易斯酸并因此催化聚合反应的市售催化剂。优选的是，该化学系统在低于300EC的温度下热反应，温度在200EC下较好，优选地在80EC和120EC之间。

化学系统的非限定性示例包括用于形成：聚亚安酯、聚醚、聚酯、聚丙烯酸酯、聚酰胺、环氧树脂、聚碳酸酯、聚烯烃、聚脲、聚乙烯、氯丁橡胶、嵌段共聚物、有序和无序的共聚物以及聚合物的混合物。例如，众所周知，多元醇和异氰酸盐可反应以形成聚亚安酯，二胺和异氰酸盐可反应以形成聚脲，环氧化合物可与二胺或者二醇反应以形成环氧树脂，丙烯酸酯单体或者低聚物可被聚合以形成聚丙烯酸酯，二酸可与二醇或者二胺反应以形成聚酯或者聚酰胺。适合的系统的示例可在Crandall,美国专利US 5,645,938, WO 99/06858, 和WO 96/16343,

美国专利申请序列号No. 08/797,062; Melby, 美国专利US 4,876,308; Moren, 美国专利US 5,587,502; 以及Fleming, 美国专利US 5,976,669 和美国专利申请序列号No. 09/335,068中找到。

5 聚合物前体组合物也可包含诸如增粘剂（诸如硅烷增粘剂，其中聚合物被粘结到二氧化硅、铝或者其他含羟基的表面）、分散剂、表面矫正剂、染料、阻燃剂、填充物、溶剂、交联剂、增塑剂、反应性稀释剂（诸如聚丙烯单体）、絮片体、颜料、热和紫外线稳定剂、反射颗粒、球（诸如玻璃球）和催化剂的改良剂。

10

优选地，聚合物前体组合物基本上不包含溶剂。在其他优选实施例中，聚合物前体组合物包含重量百分比小于10%的非反应性组分，重量百分比小于5%较好，聚合物前体组合物优选地不包含任何非反应性组分，即不包含除催化剂以外不发生反应以形成共价键的组分。

15

利用具有多个储放容器并且具有来自于各个容器的供给管线的设备通过改变来自于所选择的容器的流量、接通或者断开流动和/或改变容器能够快速改变涂覆组合物的化学性质。可在一次操作中改变组合物。例如，该方法开始生产用于防雨的涂覆织物，接着通过改变流

20 量，立刻变为生产用于鞋袜的涂覆织物。

25

所述实施例的一个优点是，可利用较快的固化化学性能形成光滑涂层。这样，聚合物前体组合物的特征在于其固化时间。在本发明中，利用下列测试确定固化时间。在混合后立即采集聚合物前体组合物的试样。当组合物从分配器管排出时，或者如果涂覆区中进行混合，在涂覆区中混合后立即采集聚合物前体组合物。立即将所收集的聚合物前体组合物转移，并且利用Brookfield Spindle No.3以每分钟0.3转在Brookfield Viscometer中进行测试。在一个优选实施例中，聚合物前体组合物在30分钟或者更低的时间（即固化时间为30分钟或者更低）内

30 达到至少300,000厘泊（cp）；聚合物前体组合物在2至20分钟的时间

内达到至少300,000厘泊（cp）较好；优选地在4至10分钟的时间内。过快的固化时间可能是不希望的，这是因为会形成拖尾。本发明的另一个优点是，不要求聚合物前体组合物是一种剪切稀释材料。这样，在单独的实施例中，聚合物前体组合物可被选择以是剪切稀释材料或者

5 者基本上是剪切稀释的材料。

在另一个方面，提供包含或者由这样一种预聚合物构成的组合物，即该预聚合物是由摩尔比（二异氰酸盐:二醇）在2:1至10:1的范围内的二异氰酸盐（OCN-X-NCO）和二醇的混合物构成的，摩尔比（二

10 异氰酸盐:二醇）在3:1至5:1的范围内较好，优选地为4:1。一种优选的二醇的摩尔重量（平均重量）在1000至10000的范围内。二异氰酸盐可是已知的任何能够形成聚亚安酯或者包含聚合物的尿烷的二异氰酸盐。一种优选的二异氰酸盐的示例是二苯甲烷二异氰酸盐（MDI）并且优选的二醇的一个示例是市售的diol Capa 720™，它是一种摩尔重量

15 重量（平均重量）为2000的二醇。以二异氰酸盐和二醇的这个比例制成的预聚合物在诸如稳定性和安全性等方面具有优势。二异氰酸盐和二醇的比例太低的预聚合物可能会形成过高的粘度并且可能不适于储放或者泵送。另一方面，没有转化成预聚合物的异氰酸盐（例如没有与

20 二醇进行反应）会挥发并且带来环境和安全问题，诸如呼吸疼痛。在一个优选实施例中，预聚合物在与其他材料反应之前被储放的时间大于1小时，多于1天较好。优选地，预聚合物被稳定储放以使其在10天的时间里粘度变化小于10%。该预聚合物的所需性能适于多种方法，因此，这种预聚合物的使用不限于这里所述的涂覆方法。

25 为了制成最终的涂覆组合物，预聚合物预附加的多元醇反应。优选地，该预聚合物与足以与预聚合物组合物中的所有异氰酸盐反应的一定量的多元醇反应。该多元醇可被一种类型的多元醇构成（诸如，由Solvay Interox of Chesire, UK出售的“pure” Capa 720™）或者优选地由几种多元醇构成（诸如二醇和三醇的混合物）。加入三醇可产生

30 强度更高且挠性较低的涂层。尽管预聚合物被储放数周或者数月，但

是在加入附加的多元醇之后所形成的组合物趋于快速固化到不适于涂覆的高粘度状态。因此，该组合物优选地在混合后不久被涂覆到一个基体上，在与附加的多元醇混合后，在小于20分钟的时间内将所述涂覆组合物涂覆到基体上较好，优选地在小于10分钟的时间内。在一个优选实施例中，在即将分配之前，预聚合物在混合头10中与附加的多元醇混合。在另一个实施例中，预聚合物和附加的多元醇从不同的分配器中独立分配并且在涂覆区中结合。

已经惊讶地发现，利用增粘剂的混合物可获得超级涂层。特别是，已经意外地发现，与仅包含纯二烷氧基或者三烷氧基增粘剂的组合物相比，利用包含二烷氧基和三烷氧基羟基亚烷基氨基甲酰基亚烷基-烷氧基硅烷的混合物的组合物可获得超级涂层。三烷氧基羟基亚烷基氨基甲酰基亚烷基-烷氧基硅烷优选地具有如Moren等在美国专利US 5,587,502中所描述的结构。优选地，其结构是(HO)-CR¹R²-CR³R⁴-[CR⁵R⁶]_m-O-C(O)-NR⁷-R⁸-SiR⁹_(3-n)(OR¹⁰)_n，其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁶和R⁹分别是独立的氢，一个具有1至18（优选地1至6）个碳原子的线性的、枝状的或者环状的烃基，1至3个非末端的氧、硫、氮或者羰基可包括在烃基的烃主链中并且可用卤素、硝基或者氰基代替，或者每一个具有1至18（优选地1至6）个碳原子的烃基，烷氧基，烷基硫，二烷基氨基或者烷氧羰基；R⁷是氢或者一个具有1至18（优选地1至6）个碳原子的线性的、枝状的或者环状的烃基，1至3个非末端的氧、硫、氮或者羰基可包括在烃基的烃主链中；R⁸是一个具有至少2个（优选地2至10）个碳原子的线性的、枝状的或者环状的烃基；R¹⁰是一个具有至少2个（优选地2至6）个碳原子的线性的、枝状的或者环状的烃基，1至3个非末端的氧、硫、氮或者羰基可包括在烃基的烃主链中；m是0、1或者2；以及n是0、1、2或者3。术语“二烷氧基”指的是具有两个与末端硅相连的烃基（Si-(OR)₂），术语“三烷氧基”指的是具有三个与末端硅相连的烃基（Si-(OR)₃）。仅利用三烷氧基增粘剂制成的涂层在它们老化时可能会脆化，而仅利用二烷氧基增粘剂制成的涂层具有低的刚度。通过试验，已经发现，通过使二烷氧基增粘剂和三烷

氧基增粘剂混合，可获得具有极好粘附性和强度的涂层并且在它们老化时具有较低的脆性。在实例部分中对利用二烷氧基增粘剂、三烷氧基增粘剂以及二烷氧基增粘剂和三烷氧基增粘剂的混合物进行的一组试验进行描述。

5

羟基亚烷基氨基甲酰基亚烷基-烷氧基硅烷特别适用于增强具有氢氧基的表面或者可被改性以具有氢氧基的表面的粘附性能。优选地，用于形成聚亚安酯的组合物包括重量百分比为0.1至10%的羟基亚烷基氨基甲酰基亚烷基-烷氧基硅烷增粘剂，重量百分比优选地为2至6%。

10

在一种优选的组合物中，羟基亚烷基氨基甲酰基亚烷基-烷氧基硅烷增粘剂包括以在1:3至3:1的范围内，1:2至2:1较好，优选地为1:1的摩尔比（二烷氧基摩尔数:三烷氧基摩尔数）加入的二烷氧基和三烷氧基羟基亚烷基氨基甲酰基亚烷基-烷氧基硅烷增粘剂。一种优选的增粘剂混合物包括2-羟基-1-甲基乙苯IN-[3-(1,1-二乙氧基-1-甲基硅基)丙基)氨基甲酸盐 (HPDEMESC)和2-羟基-1-甲基乙苯IN-[3-(1,1,1-三乙氧基-1-甲基硅基)丙基)氨基甲酸盐 (HPTESC)。HPDEMESC和HPTESC可以图7中所示的方式被制备。

15

20

用于实施该涂覆方法的工艺条件可被控制以适应所用的特定化学性能。该设备的每一个部件可具有其自身的温度控制。在常规的方法中，涂层混合物通常包含溶剂以降低粘度。通常，较高的温度形成较低的粘度；但是，较高的温度也导致可产生快速聚合较快的反应性以及过高的粘度和堵塞的设备和/或不均匀涂层。所述实施例的优点是利用涂覆区扰动器能够在具有很少的溶剂或者没有溶剂的情况下和在不适于无干扰处理的温度条件下进行操作。振动速度优选地足够大以使涂覆区中的任何部分都不会缺少涂覆材料，但是不能太快以使设备摇晃。这样，振动优选地在10至40周/分钟之间，其中每一周在0.5至3米之间（一周是完整的前后通路）。优选地，网状材料的速度至少为3米/分钟，优选地在10至50米/分钟之间。

25

30

图6中示出了包括本发明设备的生产线600的整个示意图。开卷610包括网状材料50卷，网状材料50卷经过辊612并且被辊615高架输送。接着网状材料经过辊617并且向下移动到涂覆杆32和运载辊60之间。被涂覆的网状材料52再次向上被输送经过辊619并且进入到固化炉620中。第二网状材料640在辊642处开卷，经过辊644，并且在层压工位650处利用由辊645所施加的压力将第二网状材料640层压在被涂覆的网状材料52的涂覆表面上。接着，叠层材料（网状材料640/聚合物涂层/网状材料50）进入到第二固化炉660中，向下经过辊665并且被卷绕在辊670上。

利用本发明的设备和工艺可制造多种物品。这些物品可显示多种所需的性能，诸如持久性、挠曲性、耐磨性、耐洗涤性能。本发明方法也可用于生产泡沫层。

图8示出了被层叠在隔离片材830上的带卷800。所述带可是一个表面上具有珠并且另一个表面上具有压敏粘结剂的回射片材。在这种情况下，可利用这样一种工艺来制造该物品，即，其中当回射片材（诸如纸/聚乙烯/玻璃珠/蒸镀的铝的叠层）通过涂覆区40时涂覆有一个粘结剂层840。在图6中所示的设备中，回射片材可被涂覆有一种粘结剂层，在炉620中部分固化，在650中与一种无纺布物层叠并且在炉660中固化。该纸/聚乙烯层可被剥离并且利用压敏粘结剂将一种隔离层施加在无纺布物的背面。结合该带的物品，特别是在该带是回射的情况下，包括：防护帽、摩托车、鞋和衣服。

图9示出了利用本发明的设备和工艺制造的织物所制成的雨衣900。优选地，利用本发明的工艺对整个织物910进行涂覆。另外/或者可利用本发明的工艺制造诸如回射带920的带材并且将其缝制或者粘接到衣服上。

所述实施例的一个优点是便于清洁。在涂覆过程是不连续的情况下，诸如当更换或者修补网状材料或者在其他停工时间里，可能出现的问题是反应性组分可能在分配器内或者在散布表面上固化。在本发明中，通过使一种清洁溶液通过化学分配器可方便地解决该问题。当清洁溶液通过分配器时，分配器可在散布表面上振动，从而快速地和自动地清洁包括散布表面30和运载辊60的受到影响部分的该设备。优选地，这通过在化学分配器中的一个独立的清洁溶液供给管线来实现。优选的清洁溶液包括热二价酸酯（DBE）和诸如丁酮的有机溶剂。在停工过程中，也可将化学分配器移动到一个下方带有下水管（也未示出）的机架（未示出），并且使清洁溶液通过分配器进入下水管。

仅选择下列实例来进一步说明本发明的特征、优点和其他细节。但是，应该理解的是，尽管实例具有这样的作用，但是所用的特定的组合物以及数量和其他条件和细节不能认为是对本发明的保护范围的限定。

实例

实例1

从Max Machinery, Inc., Healdsburg, CA获得一种尿烷生产设备。该设备包括搅拌车、主车、流体运输管线以及与导轨相连的销式混合器，销式混合器在导轨振动。该设备的一些方面与在Max Machinery网站，[www. Maxmachinery.com](http://www.Maxmachinery.com)上示出的一些类似（例如，线性引导系统）。关于该设备的其他信息可见“Urethane Processing System: Instruction Manual,”公开号为no. MM 600-000-350（Rev. 1/98）Max Machinery, Inc.中。用于制造被涂覆的网状材料的各种部件示出在图1-6中。销式混合器具有与来自于容器A-E的五个独立的流体输送管线相连的入口。在注入销式混合器之前，管线A和B结合在一个注射器中，管线C、D和E结合在一个注射器中。

搅拌车包括容器F、G、H和I（见表1）。搅拌车测量和搅拌四种组分并且通过一个管线将搅拌的材料提供给主车上的容器D。包含容器A-E的主车泵送并测量在独立的管线中的组分并提供给如表1和表2中所示的振动销式混合器。Vibrathane 9041是一种通过以4:1的摩尔比使Mondur ML（MDI）和Capa 720™反应制备的异氰酸盐预聚合物。硅烷氨基甲酸酯是重量为50/50的如图7中所示的方式制备的2-羟基-1-甲基乙苯IN-[3-(1,1-二乙氧基-1-甲基硅基)丙基)氨基甲酸酯(HPDEMESC)和2-羟基-1-甲基乙苯IN-[3-(1,1,1-三乙氧基-1-甲基硅基)丙基)氨基甲酸酯(HPTESC)的溶液。HPDEMESC是利用下列步骤合成的：195.6磅（430公斤）的3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷被加入到一种清洁的、干燥的50加仑的反应器。反应器被加入到50℃。104.4磅（230公斤）的丙烯碳酸酯被逐滴加入，利用搅拌使反应器保持在48-52℃。在所有的丙烯碳酸酯被加入后，在50℃对反应搅拌5小时。接着将反应混合物冷却到30℃并且利用气相色谱仪检测纯度。HPTESC是利用下列步骤合成的：205.3磅（452公斤）的3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷被加入到一种清洁的、干燥的50加仑的反应器。反应器被加入到50℃。97.4磅（208公斤）的丙烯碳酸酯被逐滴加入，利用搅拌使反应器保持在48-52℃。在所有的丙烯碳酸酯被加入后，在50℃对反应搅拌5小时。接着将反应混合物冷却到30℃并且利用气相色谱仪检测纯度。

20

表1：尿烷前体组合物

容器	材料	供应商	功能	重量%	流量(g/min)
A	Vibrathane 9041	CK Witco Uniroyal	异氰酸盐预 聚合物	61.87	2902.9
B	丙烯碳酸酯	3M Corp.	增粘剂	4.00	187.7
C	Syn Fac 8009	Milliken Co.	多元醇	18.70	877.4
D	F,G,H,I的混合			3.47	163.0
E	Capa 720	Solvay-Interox	多元醇	11.96	561.2
F	Perstorp TP30	Perstorp	多元醇 x- linker	3.21	7757.4*

G	Reactint X95AB	Milliken Co.	染料	0.14	345.2*
H	DBTDL**	Elf Atochem	催化剂	0.0016	3.9*
I	ZR-50	Huntsman	催化剂	0.12	293.0*

*容器F-I中的组分以这些流量被泵送到容器D中直至容器D充满，此时来自于容器F-I的流动被断开直至容器D接近排空，此时恢复泵送。

** 二月桂酸二丁基锡

5

表2: 温度条件

容器	容器温度 (EC)	管线温度 (EC)
A	69	70
B	25	27
C	59	60
D	59	60
E	63	59
F	60	60
G	69	70
H	21	23
I	25	24

10 被分配材料的总流量为4,692g/min。分配态的组合物具有7分钟的胶凝时间，意味着如果10毫升被分配到一个小瓶中，7分钟后，如果试样被倾斜至水平，溶液30秒内可流小于5毫米。网状材料的输送速度为80英尺/分钟并且在涂覆杆和网状材料之间的间隙大约为10毫英寸（0.25毫米）。

15 溶液在涂覆区的正上方以振动的方式被分配到涂覆杆上以使组合物可从涂覆杆留下进入到涂覆区。销式混合器以50英寸/秒（125厘米/秒）的速度振动。在适当位置处具有边缘挡堰的振动器在网状材料的

中心部分中横向移动大约46英寸（120厘米）以在52英寸（131厘米）的网状材料上涂覆大约51英寸（129厘米）的宽度。振动器在网状材料中心的右侧或者左侧7.5英寸之间交替停止。停止的频率为一次1.5周期，但是可根据需要从一次0.5至5.0周期调节以维持均匀的涂覆区。除了间歇停止，速度从停止点上下起伏并且在边缘附近减慢并且转向，销式混合器在网状材料的宽度上以恒定的速度来回移动。一个带有双叉的探头从销式混合器延伸到辊压区的中心并且与分配溶液一起振动。探头混合在辊压区中的溶液以避免胶凝体颗粒的累积。

10 为了使涂覆杆保持直线（该杆将由于涂覆压力和热膨胀而弯曲），通过使66EC乙二醇/水流过涂覆杆的芯部使涂覆杆保持150EF（66EC）的温度。

15 运载网状材料是一侧涂覆有聚乙烯的牛皮纸。聚乙烯被涂覆有直径为60微米的高折射率的玻璃珠，玻璃珠蒸镀有200埃的铝。这种网状材料已经在多个现有的专利中描述，诸如美国专利US 5,128,804和US 5,200,262。

20 被涂覆的网状材料以220EF（104FC）的温度通过180英尺的空气浮选炉，接着100%聚酯织物（Milliken & Co.）被层压在涂层上。接着网状材料通过220EF（104FC）的具有500英尺网状材料路径的炉。接着网状材料被卷成大约1000码（900米）的大卷。

实例2和比较例3和4

25 实例2和比较例3和4显示了由于利用包含二烷氧基和三烷氧基羰基亚烷基氨基甲酰基亚烷基-烷氧基硅烷增粘剂的混合物的组合物所带来的优点。制造这些测试试样的步骤如下：Capa 720，SynFac8009，Voranol 234-630（now Perstorp TP30），DBTDL，以及2,2'-二吗啉二乙醚（dimorpholinodiethylether，DMDEE）被加入到8盎司的玻璃瓶，30 搅拌并且5分钟脱气到小于1托的真空度。Vibrathane 9041和硅烷氨基

甲酸酯接着被加入并且混合物被搅拌。利用设定为6毫英寸的间隙的凹口杆涂覆器使粘结剂被涂覆到反射片材（纸/聚乙烯/玻璃珠/蒸镀的铝涂层）。涂覆有粘结剂的载体被放置在一个炉中并且在200°F固化2分钟，接着来自于Milliken & Company的100%聚酯织物被涂覆到未干的粘结剂上，然后将试样放回到炉中在200°F（104EC）固化10分钟。在1-2周后剥离载体。

	比较例3	比较例4	实例2
Capa 720	9.7g	9.6g	9.66g
SynFac	11.3	11.35	11.36
Voranol	3.0	3.1	3.04
DBTDL	0.02	0.01	0.02
DMDEE	0.02	0.06	0.05
Vibrathane	46.0	45.65	45.96
HPDEMESC	2.7	0	1.41
HPTESC	0	2.67	1.33

根据美国专利US 5,976,669中所述的步骤使所得到的物品被缝制到织物上并且对工业耐洗涤性能（“IW”）进行测试。对试样进行工业耐洗涤性能测试，作为时间的函数，利用10个洗涤和干燥的周期（在Maytag转筒式干燥机或者隧道式干燥室中）并且测量反射性能（用新国际烛光/勒克司/平方米，即candelas/lux/m²表示）。开始（在洗涤之前）每一个试样的反射值为550。比较例中的试样一起被洗涤和干燥。从6周开始（对于比较例为8周），实例2的试样与比较例一起被洗涤和干燥。结果见下表：

比较例3			比较例4			实例2		
时间 (周)	R'@10 IW周期 Maytag 干燥	R'@10 IW周 期隧道 式干燥	时间 (周)	R'@10 IW周期 Maytag 干燥	R'@10 IW周 期隧道 式干燥	时间 (周)	R'@10 IW周期 Maytag 干燥	R'@10 IW周 期隧道 式干燥

4	0	0	4	165	202	4	54	0
8	0	0	8	191	210	6	193	0
19	0	0	19	0	0	17	141	119
49	0	29	49	0	128	47	125	297
			80	43	73	78	197	246

对于所需的性能水平，回射织物应该保持至少100的回射值。优选地，回射织物在时效处理后保持足够的耐洗涤性能，在至少80周的时效处理后，接着进行10个周期的工业洗涤和干燥，织物保持保持至少100的回射值。从数据中可以看出，由于对仅包含二烷氧基增粘剂的组合物进行聚合所形成的涂覆织物显示很差的耐洗涤性能。比较例4，由仅包含三烷氧基增粘剂的组合物制成的涂覆织物显示了很好的初始耐洗涤性能；但是，发现，耐洗涤性能随着时间的增长而降低，在81周后，物品在经过10个洗涤周期后具有很低的回射值。相信，性能降低是由于随着时间的增长导致脆化的慢交联反应而导致的。相比，由包含二烷氧基增粘剂和三烷氧基增粘剂的混合物的组合物制成的回射织物在几周的时效处理后显示很好的耐洗涤性能，即使在经过78周的时效处理后。发现在利用上述的干扰-涂覆区的工艺制成的涂覆织物中也具有类似的良好结果。

15

另外，令人惊奇的是，初步的结果表示由二烷氧基增粘剂和三烷氧基增粘剂的混合物制成的材料与由二烷氧基增粘剂自身或者三烷氧基增粘剂自身制成的材料相比，具有较低的杨氏模数。

20

可在不脱离本发明的保护范围内对本发明进行各种改进和变形。因此，应该理解的是，本发明不限于上述内容，但由后面的权利要求及其等同限定的。还应该理解的是，本发明可以缺少这里非特别披露的任何元件的情况下实施。

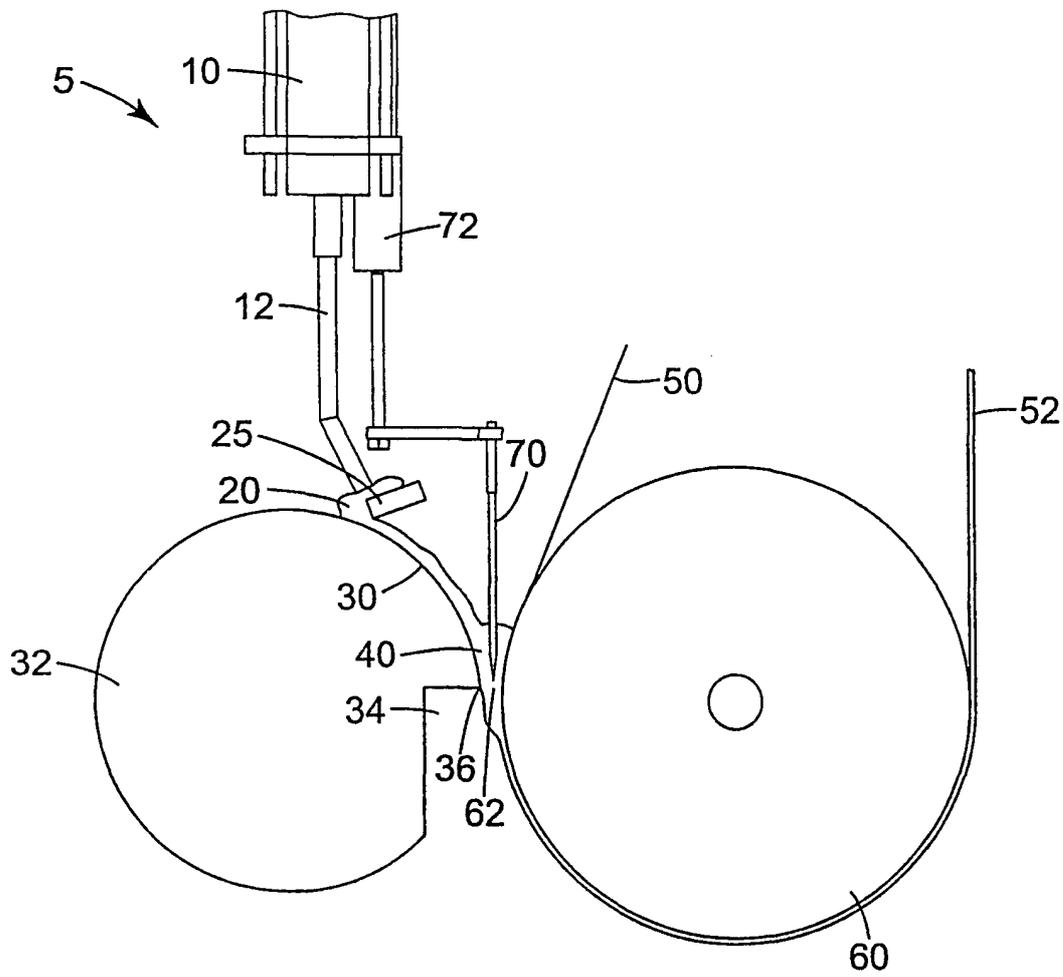


图 1

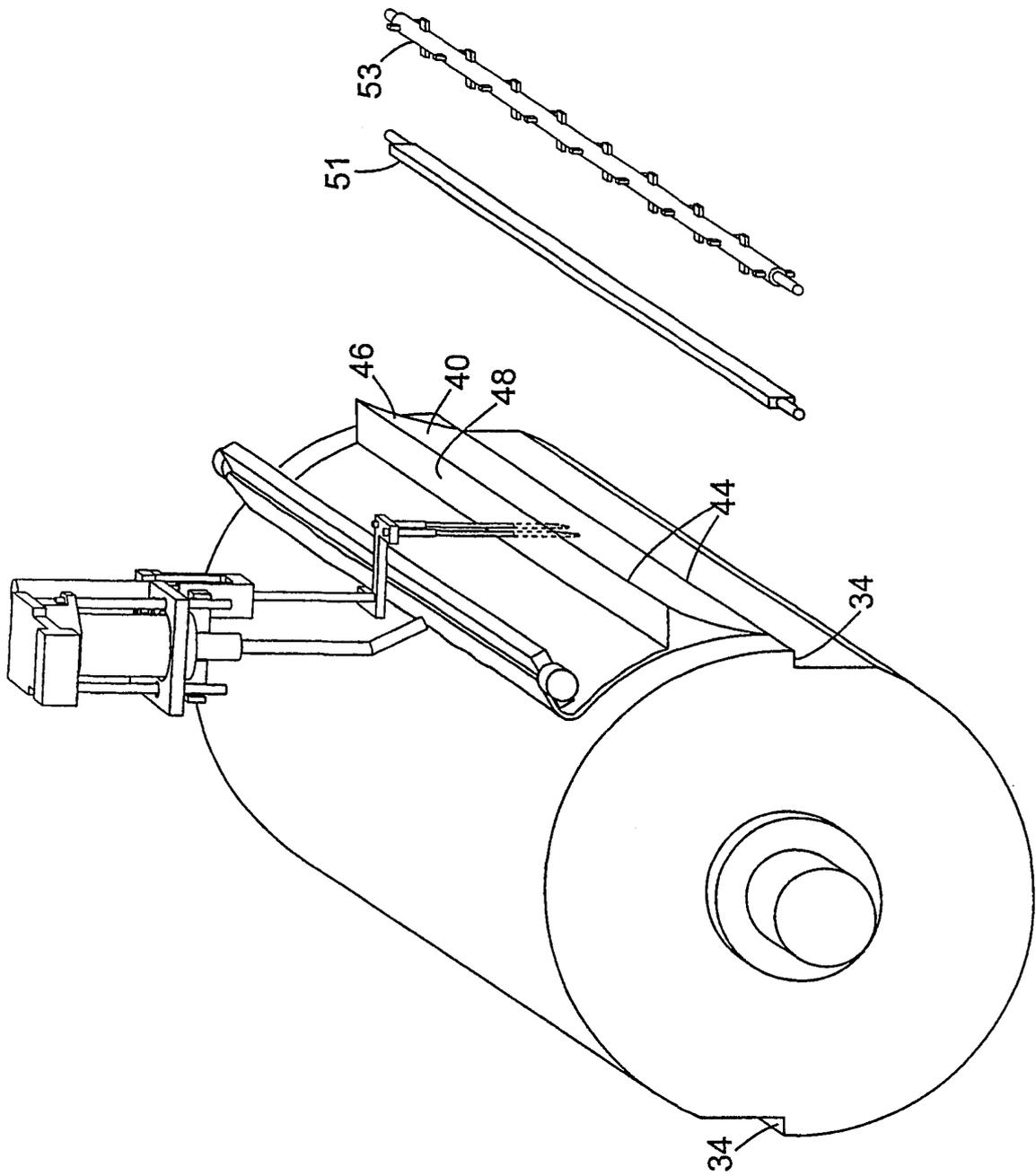


图 2

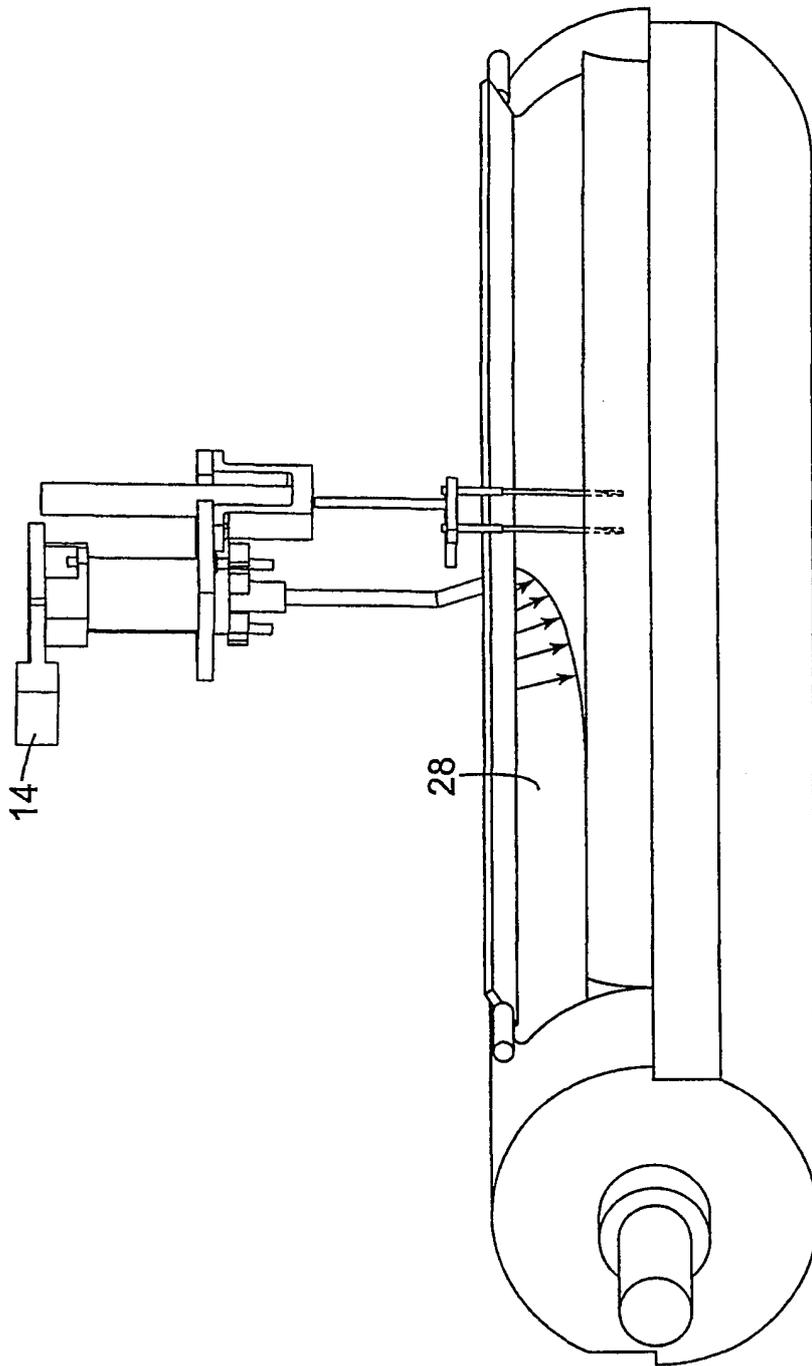


图3

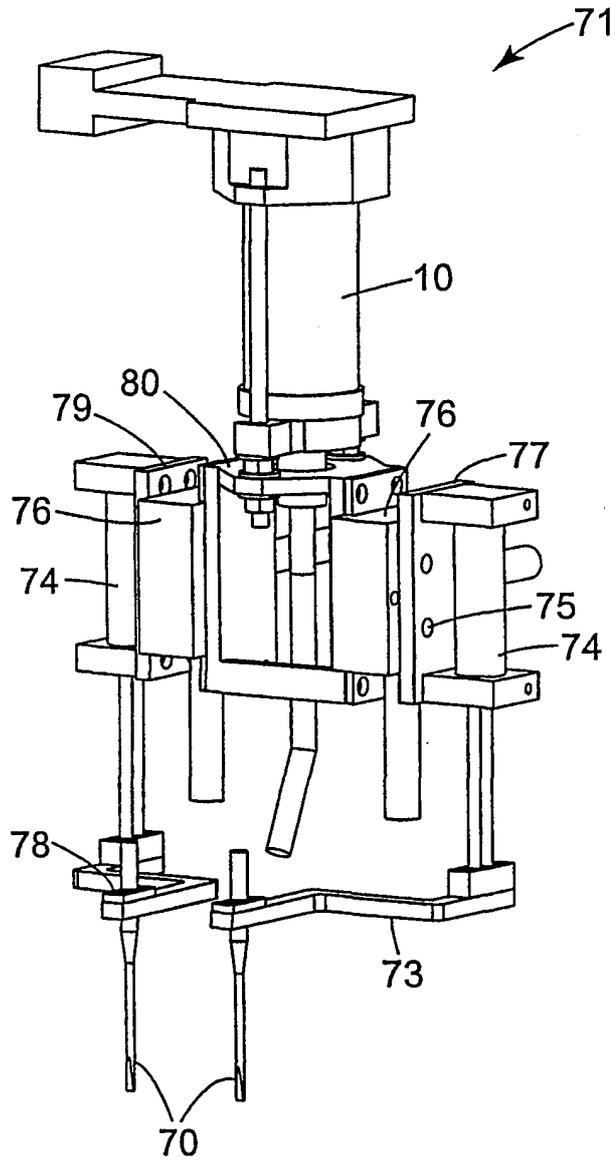


图 4

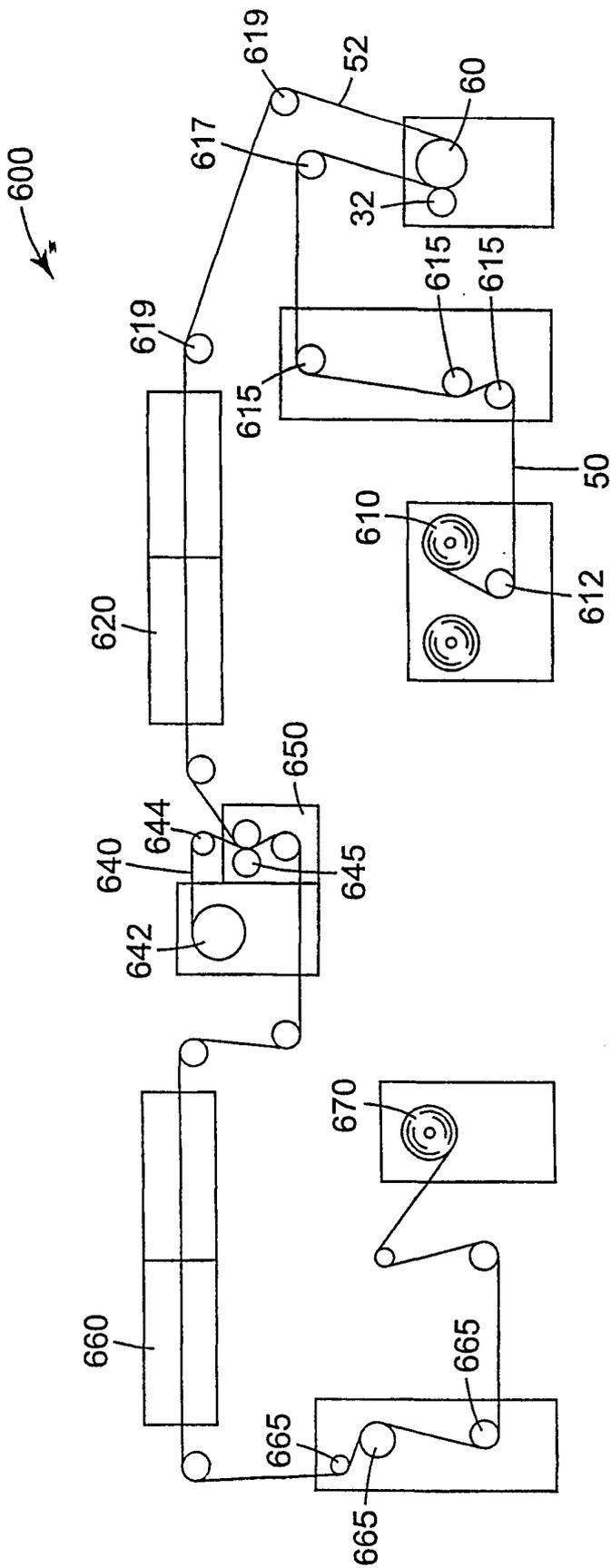


图 6

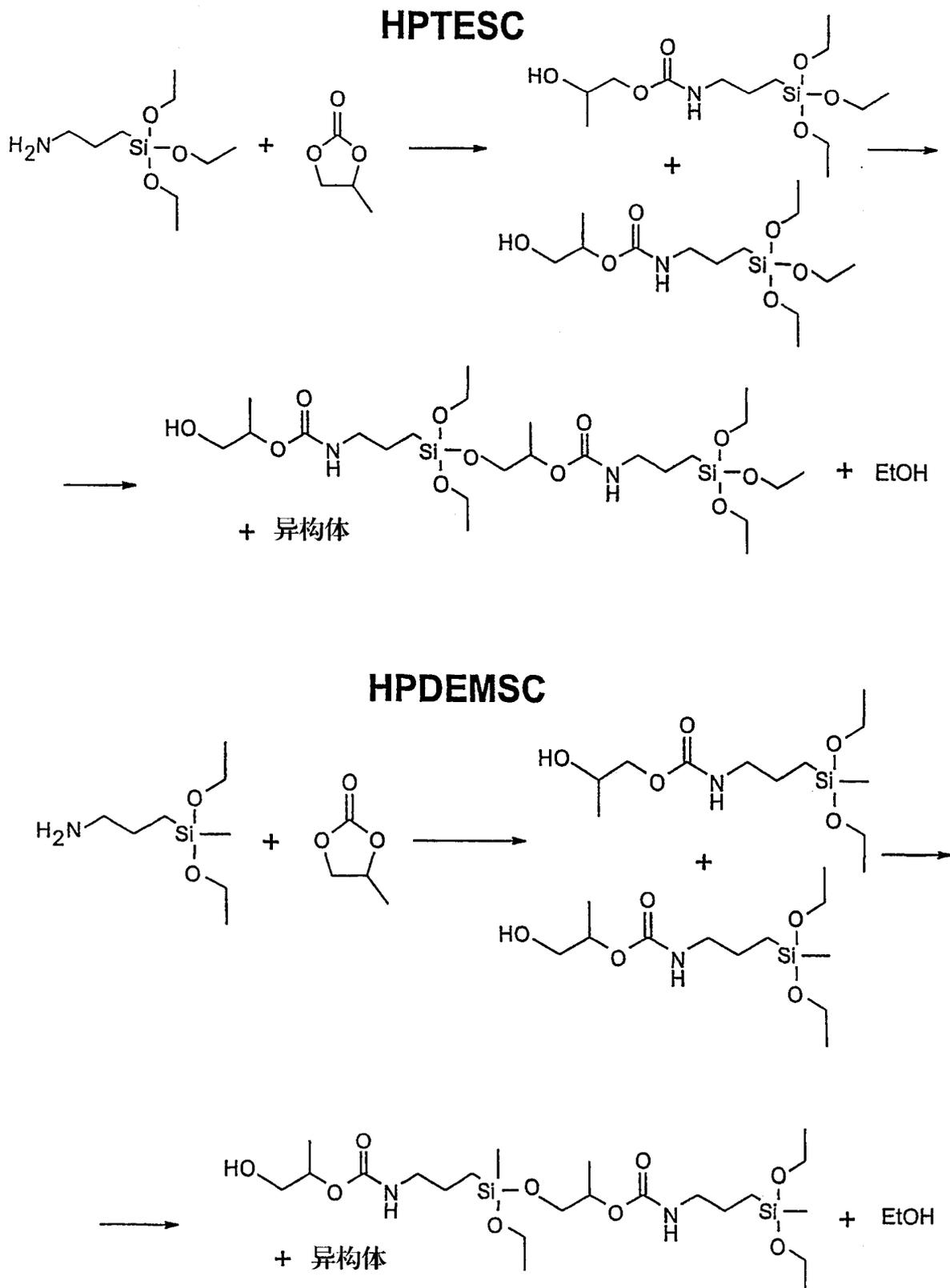


图 7

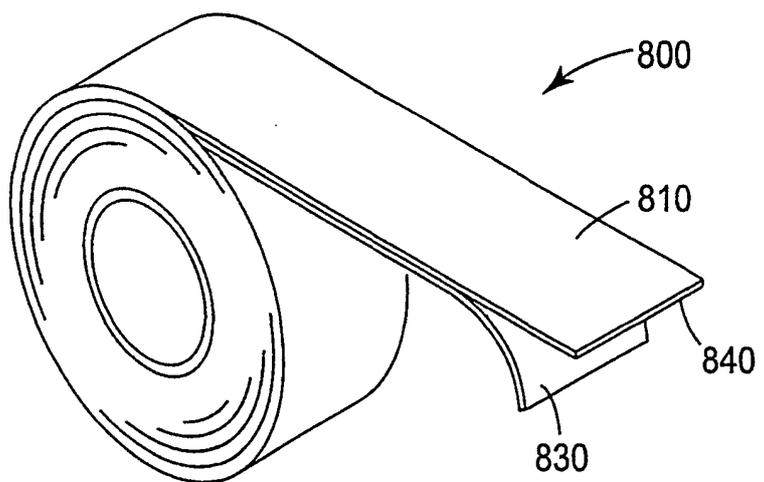


图 8

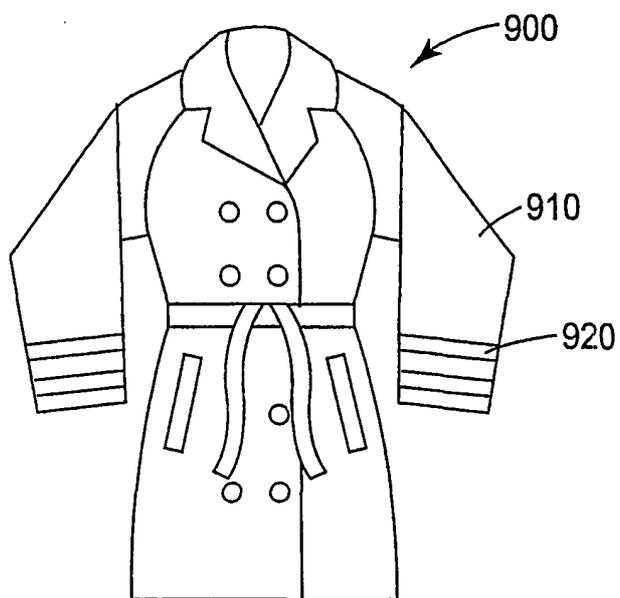


图 9