

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710005848.3

[51] Int. Cl.

C09D 183/07 (2006.01)

C09D 5/20 (2006.01)

[43] 公开日 2007年8月29日

[11] 公开号 CN 101024753A

[22] 申请日 2007.2.25

[21] 申请号 200710005848.3

[30] 优先权

[32] 2006.2.21 [33] DE [31] 102006008387.3

[71] 申请人 戈尔德施米特有限公司

地址 德国埃森

[72] 发明人 佩德罗·卡瓦莱罗 哈尔迪·德勒
米夏埃尔·费伦茨 温弗里德·哈曼
斯特凡·西尔伯 菲利普·托穆沙特
约阿希姆·芬茨默尔

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 于 辉

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

生产含硅氧烷的剥离涂层的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种生产含硅氧烷的剥离涂层的方法，其中包括采用微波辐照来固化含硅氧烷的涂层材料。

1.一种生产含硅氧烷剥离涂层的方法，其中通过微波辐照固化含硅氧烷的涂层材料。

2.一种权利要求1所述的方法，其中所述含硅氧烷的涂层材料包括一种或多种热固性化合物。

3.一种权利要求2所述的方法，其中所述含硅氧烷的涂层材料包括一种或多种选自含乙烯官能团的硅氧烷和含 SiH 基团的硅氧烷的化合物。

4.一种权利要求1所述的方法，其中所述含硅氧烷的涂层材料包括一种或多种自由基固化的化合物。

5.一种权利要求4所述的方法，其中所述含硅氧烷的涂层材料包括一种或多种含(甲基)丙烯酸酯官能团的硅氧烷。

6.一种权利要求1所述的方法，其中所述含硅氧烷的涂层材料包括一种或多种阳离子固化的化合物。

7.一种权利要求6所述的方法，其中所述含硅氧烷的涂层材料包括一种或多种含环氧官能团的硅氧烷。

8.一种权利要求1至7所述的方法，其中所述涂层材料包括具有极性表面的一种或多种有机的和/或一种或多种无机的微粒。

9.一种权利要求8所述的方法，其中二氧化硅被用作所述微粒。

10.一种权利要求1至9所述的方法，其中所述涂层材料包括一种或多种离子化合物。

11.一种权利要求10所述的方法，其中离子液体被用作所述离子化合物。

12.一种权利要求10所述的方法，其中离子改性的硅氧烷被用作所述离子化合物。

13.一种权利要求12所述的方法，其中季铵改性的硅氧烷被用作

所述离子化合物。

生产含硅氧烷的剥离涂层的方法

技术领域

本发明描述一种生产含硅氧烷的剥离涂层的方法，该方法包括采用微波辐照来固化含硅氧烷的涂层材料。

含硅氧烷的涂层材料的用途

含硅氧烷的涂层材料较为广泛地应用于涂覆片状材料，以减少粘性产品粘附于这些材料表面的倾向。

例如，含硅氧烷的涂层材料可用于涂覆旨在用作自粘标签背衬的纸或薄膜。该具有压敏胶的标签仍有足够的粘附力附着于该被涂覆表面，从而允许承载粘性标签的背衬片材可以经受操作。在该标签通过转向导辊时，其对背衬片材的粘附力必须足够高以杜绝标签在机械处理过程中过早脱落。但是，另一方面又必须能够将标签从被涂覆的背衬片材上剥离，而不实质性地影响其在后续应用中的粘结强度。

含硅氧烷的剥离涂层也用于生产胶带以实现其受控的展开性能。具有脱粘(abhesiveness)性能的基底还可用作包装纸和包装膜，尤其是用于包装粘性物品。此类应用包括包装食品、消费品(如棉球)或工业产品(如沥青)。

含硅氧烷的涂层材料还可用于生产粘合拉锁(touch-and-close fastening)，如尿片的拉锁。如果脱粘性能过高，尿片将无法可靠地保持闭合；如果脱粘性能过低，则不撕破尿片就无法将其打开。

背景技术

现有技术中含硅氧烷的剥离涂层通过将反应性硅氧烷暴露于某

温度条件、通过紫外辐照(UV)或通过电子束下进行交联的方法来生成。通常需要加入合适的催化剂或引发剂,其由温度条件、UV 辐照或电子束激活,从而引发导致固化的化学反应。

可热固化的含硅氧烷的涂层材料在专利文献中被大量描述。例如,US 3,445,450 公开了包括含链烯官能团的有机硅氧烷、甲基氢聚硅氧烷、及合适催化剂的可交联组合物。此外,US 4,476,166、US 4,504,645、US 4,609,574 和 US 5,145,932 描述了用于生产防粘涂层的含硅氧烷的涂层材料。Stein 等人(J. of Applied Polymer Sci.1993, 47,2257)研究了含乙烯基硅氧烷、氢硅氧烷、铂催化剂和抑制剂的各种组合物固化后所得到的网络交联物的特性。

自二十世纪 80 年代以来,市场上也出现了可辐照固化的含硅氧烷的涂层材料。由含环氧硅氧烷组成的体系在 UV 辐照下通过阳离子固化方法被固化。以下专利描述了该种体系:US 4,421,904、US 4,547,431、US 4,952,657、US 5,217,805、US 5,279,860、US 5,340,898、US 5,360,833、US 5,650,453、US 5,866,261 和 US 5,973,020。

另一体系采用 UV 或电子束辐照通过自由基聚合机理被固化。以下专利描述了这种类型的体系:US 4,201,808、US 4,568,566、US 4,678,846、US 5,494,979、US 5,510,190、US 5,552,506、US 5,804,301、US 5,891,530 和 US 5,977,282。通过自由基机理固化的体系中,其可聚合基团通常为丙烯酸酯基团。

脱粘涂层的生产

脱粘涂层通常由以下方法制备:将两种或两种以上有机硅化合物的混合物施于塑料、金属或纸质的片状背衬,再引导卷材状涂覆的背衬以高生产速度(每分钟几百米,取决于其特定体系)经由辊至辊传递穿过一个烘箱、电子束单元或 UV 单元以固化该涂层。

因此,例如,热固性剥离涂层经常为多组分体系,通常包括以下

组分:

a) 由约 80-200 个二甲基聚硅氧烷单元构成, 并以乙烯二甲基硅氧基封端的线性或支链二甲基聚硅氧烷。其典型代表为, 加成交联型乙烯基封端的无溶剂硅油, 例如 Wacker-Chemie GmbH 的可商购产品 DEHESIVE[®] 921 或 610。

b) 由甲基氢硅氧基和二甲基甲硅烷氧基单元构成, 并以饱和三甲基甲硅烷氧基或二甲基氢甲硅烷氧基封端的线性或支链交联剂。这类产品的典型代表为具有高反应性 Si-H 含量的含氢聚硅氧烷, 如 Wacker-Chemie GmbH(德国慕尼黑)的可商购产品 Crosslinker V24、V90 或 V06。

c) 聚硅氧烷-MQ 树脂, 不仅通常采用的三甲基甲硅烷氧基单元, 而且乙烯二甲基甲硅烷氧基单元作为 M 单元。这类组分的典型代表为剥离力调节剂, 如 Wacker-Chemie GmbH(德国慕尼黑)的可商购产品 CRA[®]17 或 CRA[®]42。

d) 可溶于聚硅氧烷的铂催化剂, 如二乙烯基四甲基二硅氧烷-铂络合物, 通常指 Karstedt 络合物, 例如 Wacker-Chemie GmbH(德国慕尼黑)的名为 Catalyst OL 的产品。

另外还有一系列不同添加剂可影响硅氧烷剥离体系的特性, 如改善其与基底的粘合性。此外通常需要将剥离涂层制成哑光, 实现此目的的方法之一为在涂层材料中加入微粒(如二氧化硅)。还可加入抗雾化添加剂, 以尽可能减少硅氧烷喷雾的形成。其它典型的辅料包括染料、颜料和其它填料。

可自由基固化的涂层材料也通常由两种或两种以上组分构成。现有技术中采用具有不同链长和 / 或改性类型的两种或两种以上(甲基)丙烯酸化聚硅氧烷的混合物。(US 6,548,568、6,268,404、6,548,568、Goldschmidt 出版“TEGO[®] RC 硅树脂, 应用指南”, Goldschmidt TEGO[®] RC 902、RC 726、RC 711、RC 708、RC 709、RC 715 和 RC

706 产品数据清单)。剥离性能主要与高分子量低改性的聚硅氧烷丙烯酸酯相关，而高改性的聚硅氧烷丙烯酸酯则确保与基底的有效粘合。其它常见组分为光敏引发剂，用于在涂层材料受到 UV 光线照射时即刻引发自由基反应。另外，可以在一种或两种及两种以上(甲基)丙烯酸化聚硅氧烷的混合物中添加一种或多种有机(甲基)丙烯酸化的化合物(例如作为粘结组分或反应性稀释剂)，和例如微粒(如二氧化硅，其赋予剥离涂层哑光性能)。

阳离子交联体系也经常为多组分体系。最常采用的是由乙烯基环己烯氧化物改性的不同硅氧烷的混合物。该情形下所采用的光敏引发剂通常为碘鎓盐。其它可能的组分为有机乙烯醚(例如作为稀释剂或粘结添加剂)，以及填料(例如用于使剥离涂层呈现哑光效果)。

生产剥离涂层的不同方法各有优缺点。例如，可热引发的加成交联涂层材料中可能用到铂催化剂，该催化剂通常需要有几秒钟的至少高达 70-150℃的温升以活化反应。因此基底的选择仅限于那些对温度不敏感的材料。这就需要使热引发尽可能温和地进行。以降低该基底的温度负荷，从而扩大应用范围。

阳离子或自由基固化涂层材料的电子束固化方法需要相对贵重的设备。因此该体系的固化通常倾向采用 UV 装置。但是 UV 装置的缺点在于该种装置会同时产生红外辐照，需要以昂贵及不方便的水冷或空气冷方法来去除。此外，所排放气体中含有大量臭氧，并且所采用的中压水银蒸气灯还存在着废物处理的问题。而且，成品涂层材料由于含有光敏引发剂而对阳光敏感，这就限制了其储藏性能。

微波

微波是比 UV 辐照能量低得多的电磁波。当材料受到微波辐照时，由于材料的相应性能，该微波将被转化为热能。这种转化取决于特定材料、温度、以及频率。该能量有效转化的关键因素为介电常数

的虚数部分。因此具有高极性的物质特别适合于吸收微波。例如，水分子由于其原子间夹角而具有很强的极性，可以很容易地被微波加热。此种情况下，高频交变电场使极性分子旋转并由此将电磁能转化为热量。

为了实现加热，微波技术主要有三种频率可供挑选，由于各个国家具体规定不同，这些频率可与所述数字略有不同。最高频率为 28-30 GHz，目前该频率还未能有大规模的具有成本效益的工业应用。较低频率 915 MHz 一定程度上受到技术成本和不便性的制约，因此只在特定情况中使用。在最低成本下技术可行的频率为 2.45 GHz。该频率已在世界范围内以家用微波炉的形式被大量应用。

目前也有可对大表面实施微波辐照的仪器。例如用微波干燥木材和建筑物。结构部件可以在非常短的时间内通过微波的方式加热，从而蒸发存在的水分。

采用微波聚合

由现有文献可知微波辐照可促进一系列化学反应。它们包括聚合反应。已有关于例如聚酰胺(Imai, Nemoto, Watanabe, Kakimoto, Polym. J. 1996, 28, 256)、聚酰亚胺(Imai, ACS Symp. Ser. 1996, 624, 421)、聚酯(Keki, Bodnar, Deak, Zsuga, Macromol. Rapid Commun. 2001, 22, 1063)或聚丙烯酸酯(Teffal, Gourdenne, Eur. Polym. J. 1983, 19, 543)的生成的描述。

上述体系都是有机体系，其大多采用高极性基底，因为这种基底容易被微波激活。相反地，用于生产剥离涂层的含硅氧烷的涂层材料则因其高硅氧烷含量而具有显著的非极性特征。正是这种非极性对该剥离涂层赋予了脱粘作用。

发明内容

令人惊讶的是,现已发现也可通过微波辐照固化含硅氧烷的涂层材料来生产含硅氧烷剥离涂层。这不仅可用于基于热引发或催化的加成反应固化的涂覆材料,还可用于自由基或阳离子聚合固化的涂覆材料。

由于任何可激活分子都会将微波辐照转化为热,且微波具有很强的穿透性,因此该涂覆材料可被整体加热。这相对于常规加热方法是一个极大的优点,在常规加热方法中,热仅能通过材料表面渗透到内部材质中。这意味着必须存在一定程度的热传导才能取得合理的加热效果。这也意味着基底也总是会被加热,并承受温度负荷。而在微波诱导的固化中,涂层材料被特定地加热而基本不会加热基底。

因此本发明提供一种生产含硅氧烷剥离涂层的方法,其中包括采用微波辐照来固化含硅氧烷的涂层材料。

依照本发明可采用的含硅氧烷的涂层材料包括高含量的具有反应基团的硅氧烷,其至少可依上述一种方法实现固化。

上述文献所述剥离涂层,以及相应的各催化剂和/或引发剂也可依照本发明来使用。

上述文献和专利中与含有反应基团的含硅氧烷的涂层材料的化学特性相关的内容,和与之相应使用的引发剂和催化剂相关的内容也特此通过引用作为本申请公开内容的一部分。

在涂层材料中添加易于被微波加热的添加剂是有益的。这些添加剂可以是微粒,包括不同微粒的混合物。具有极性表面的无机固体微粒尤其适合此用途。这些微粒的尺寸是可变的。特别合适的为最高平均大小为 $5\mu\text{m}$ 的微粒。这类无机微粒可由金属化合物或半金属化合物构成。实例包括(水合的或未水合的)氧化物、磷酸盐、锡酸盐、尖晶石、铁酸盐或混合氧化物。纳米微粒尤其适用于非哑光剥离涂层(通常厚度为 $0.5\text{--}2\mu\text{m}$)。二氧化硅,尤其是具有极性表面的纳米二氧化

硅微粒特别适合于该用途。

此外也可在涂层材料中引入极性有机化合物，例如加入聚醚或聚醚硅氧烷以加速固化反应。

同样合适的组分有离子物质，特别是离子液体或离子改性硅氧烷，如铵官能硅氧烷。这些极性物质，特别是离子化合物，也可以通过首先施加到微粒表面的方法被添加到涂层材料中。

所列出的易被微波加热的添加剂仅为示例，并不构成对本发明的限制。

由于适于使用上述可由微波激活的添加剂的涂覆材料是用微波辐照来加热，那么就可以在该体系中添加另一已知的常规催化剂或引发剂。例如当采用可自由基固化的含硅氧烷的涂层材料时，例如，合理的办法是将一些或全部常规光敏引发剂由可热活化的引发剂如 2, 2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化苯甲酰、过氧化二月桂酰或过氧化二异丙苯来替代。这一点经过适当变动也可适用于其它体系。

在热固化时，合理的办法是可采用特定的过渡金属催化剂，其配体将通过微波辐照被取代或被除去。但是，这些过渡金属催化剂应具有足够的热稳定性以确保成品涂层材料的有效操作。

具体实施方式

实例

为识别可被微波固化的含硅氧烷的涂层材料，首先采用 CEM Discover 微波装置进行了模型试验。为了试验目的，将 8mL 含硅氧烷的涂层材料样品置于一 10mL 玻璃试管中进行辐照。

实例 1:

将 70g Tego RC 902(α, ω -改性的聚硅氧烷丙烯酸酯，可从 Degussa AG 公司商购)与 30g Tego RC 711(侧链高度改性的聚硅氧烷

丙烯酸酯, 可从 Degussa AG 公司商购)及 2g AIBN 混合。将 8mL 该混合物置于一 10mL 玻璃试管中, 并以 200W 微波辐照 2 分钟。以氮气对反应室进行惰性保护。结果发现该混合物被完全固化。

实例 2:

将 70g Tego RC 902(α, ω -改性的聚硅氧烷丙烯酸酯, 可从 Degussa AG 公司商购)与 30g Tego RC 711(侧链高度改性的聚硅氧烷丙烯酸酯, 可从 Degussa AG 公司商购)、2g Aerosil 200(亲水的热解二氧化硅, 可从 Degussa AG 公司商购)及 2g AIBN 混合。将 8mL 该混合物置于一 10mL 玻璃试管中, 并以 200W 微波辐照 1 分钟。以氮气对反应室进行惰性保护。结果发现该混合物被完全固化。

实例 3:

将 70g Tego RC 902(α, ω -改性的聚硅氧烷丙烯酸酯, 可从 Degussa AG 公司商购)与 30g Tego RC 711(侧链高度改性的聚硅氧烷丙烯酸酯, 可从 Degussa AG 公司商购)、2g Aerosil 200(亲水的热解二氧化硅, 可从 Degussa AG 公司商购)及 2g AIBN 混合。将 8mL 该混合物置于一 10mL 玻璃试管中, 并以 200W 微波辐照 1 分钟。未对反应室进行惰性保护。结果发现该混合物仅部分固化。

实例 4:

将 100g DEHESIVE 929(乙烯基硅氧烷, 可从 Wacker AG 公司商购)与 7.19g Crosslinker V 06(SiH-官能团硅氧烷, 可从 Wacker AG 公司商购)、及 1.07g Catalyst 0L(100ppm Pt)混合。将 8mL 该混合物置于一 10mL 玻璃试管中, 并以 300W 微波辐照。结果发现仅辐照 2 分钟后该混合物就被完全固化。

实例 5:

将 100g DEHESIVE 929(乙烯基硅氧烷)与 7.19g Crosslinker V 06(SiH 官能团硅氧烷)及 1.07g Catalyst 0L(100ppm Pt)混合。将 8mL 该混合物置于一 10mL 玻璃试管中,并以仅 100W 的微波辐照。结果发现仅辐照 1 分钟后该混合物就被完全固化。

实例 6:

将 100g RC 1402(环氧改性的硅氧烷,可从 Degussa AG 公司商购)与 4g Tego PC 1465(浓度为 50%碘镧盐溶液,可从 Degussa AG 公司商购)及 2g AIBN 混合。将 8mL 该混合物置于一 10mL 玻璃试管中,并以 300W 微波辐照 2 分钟。结果发现该混合物被完全固化。

实例 7:

将 95g RC 1402(环氧改性的硅氧烷)与 5g 聚环氧丙烷(平均摩尔质量为 1000g / mol)及 4g Tego PC 1465(浓度为 50%碘镧盐溶液)混合。将 8mL 该混合物置于一 10mL 玻璃试管中,并仅以 150W 微波辐照 2 分钟。结果发现该混合物被完全固化。

性能检测:

为了测试性能特征,分别将以上实例中所述可固化涂层材料涂布于片状背衬(定向聚丙烯膜)之上,剪取面积为 6x6cm 小块,并在上述微波装置中辐照。每测试例中涂层重量约为 1g / m²。

之后以 25mm 宽的胶带对这些涂层的剥离力(release force)进行测定,该胶带涂布有丙烯酸酯粘合剂,可从 Beiersdorf 公司商购,商品名为 TESA[®] 7475。为了测量脱粘力,将该胶带压合于基底上,在 40 °C 并施以 70g / cm² 的压力下贮存。24 小时后,测量从基底上移除各胶带所需的力,移除速度为 30cm / min,剥离角度为 180°。该力被

称为剥离力。测试步骤基本对应于国际不干胶标签协会(FINAT)的测试方法 No.10。

对后续粘附的测试主要依照于 FINAT 的测试方法 No.11。为此目的，将 Beiersdorf 公司的胶带产品 TESA[®] 7475 压合于基底，在 40℃ 并施以 70g / cm² 的压力下贮存。24 小时后，从剥离基底上取下胶带，并将胶带压合于一个限定的基底上(钢板、玻璃板、薄膜)。一分钟之后，对从基底上剥离胶带所需的力进行测量，剥离速度为 30cm / min，剥离角度为 180°。将所得测量值除以其他方面同样的测试条件下未经处理的胶带的测量值。该结果被称为后续粘附，通常以百分数形式来表达。技术人员认为大于 80% 的结果表示粘附力足够。即固化为有效固化。

实例	剥离力	后续粘附
	TESA 7475 [cN/英寸]	[%]
1	15	79
2	12	85
3	6	56
4	12	82
5	11	92
6	16	76
7	12	86

该性能测试结果显示采用微波辐照可以生产性能良好的含硅氧烷的剥离涂层。对比例 1、2、4、5、6 和 7 显示，在该涂层材料中添加易于被微波加热的添加剂显然是有益的。对比例 2 和 3 表明，与 UV 固化类似，惰性环境在自由基微波固化情况下也是有利的。