



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99815918.2

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1158371C

[22] 申请日 1999.5.25 [21] 申请号 99815918.2

[30] 优先权

[32] 1999. 1. 29 [33] US [31] 09/240,521

[86] 国际申请 PCT/US1999/011539 1999.5.25

[87] 国际公布 WO2000/044843 英 2000.8.3

[85] 进入国家阶段日期 2001.7.30

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 W·D·约瑟夫 L·A·帕维尔卡

J·R·奥赫达 D·A·巴拉雷

R·E·哈雷施塔特

B·A·斯文特科

审查员 刘 亚

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

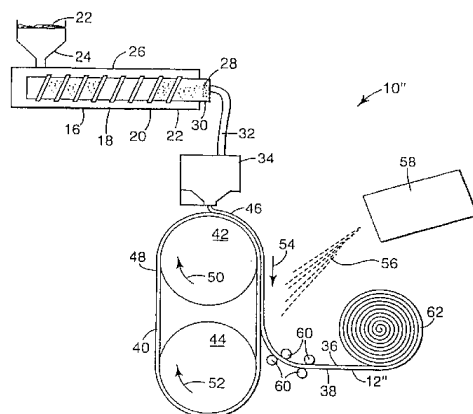
代理人 朱黎明

权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图 2 页

[54] 发明名称 用含间同立构乙烯基芳族聚合物的
基片制备微复制制品的方法

[57] 摘要

提供一种剥离表面含有间同立构聚合物的剥离衬里。本发明剥离衬里对各种材料具有剥离性能而无需剥离剂,具有相对高的热变形温度,并且不受用于辐照固化大多数聚合物组合物的辐射源的影响。本发明剥离衬里可微复制有图案,它可转移至涂层或其它可压纹的材料以赋予物理和光学性能。因此,还提供带图案制品的制备方法,作为由可固化组合物制备固体物质的方法。



1. 一种具有剥离表面的剥离衬里, 所述剥离表面包含间同立构乙烯基芳族聚合物, 其中所述间同立构乙烯基芳族聚合物是含 100 重量份苯乙烯单体和最
5 多 20 重量份至少一种烷基苯乙烯单体的共聚物, 所述烷基苯乙烯单体包含最多 6 个碳原子的烷基部分。

2. 如权利要求 1 所述的剥离衬里, 其特征在于所述烷基苯乙烯单体是甲基苯乙烯。

3. 如权利要求 1 所述的剥离衬里, 它包含抗氧化剂。

10 4. 如权利要求 3 所述的剥离衬里, 其特征在于按 100 重量份间同立构乙烯基芳族聚合物计所述抗氧化剂的含量为 1-10 重量份。

5. 如权利要求 1 所述的剥离衬里, 其特征在于至少 20 重量% 乙烯基芳族聚合物是间同立构的。

15 6. 如权利要求 1 所述的剥离衬里, 其特征在于至少 30 重量% 的乙烯基芳族聚合物是间同立构的。

7. 如权利要求 1 所述的剥离衬里, 其特征在于至少 85 重量% 间同立构乙烯基芳族聚合物是间同立构的。

8. 如权利要求 1 所述的剥离衬里, 其特征在于所述剥离表面具有三维图案。

20 9. 如权利要求 8 所述的剥离衬里, 其特征在于所述图案是逆向反射图案。

10. 一种含权利要求 1 所述剥离衬里的组件, 其中一种制品可剥离地粘置于所述剥离表面上。

11. 如权利要求 10 所述的组件, 其特征在于所述制品是逆向反射片。

25 12. 如权利要求 10 所述的组件, 其特征在于所述制品包含互穿聚合物网络。

13. 如权利要求 12 所述的组件, 其特征在于所述互穿聚合物网络是聚氨酯丙烯酸酯互穿聚合物网络。

14. 一种带图案制品的制备方法, 它包括下列步骤:

30 提供一种具有带图案剥离表面的剥离衬里, 所述剥离表面包含间同立构乙烯基芳族聚合物; 和

使该剥离表面与一种制品接触, 从而使剥离表面上的图案赋予该制品;

其中所述乙烯基芳族聚合物是一种共聚物，它包含 100 重量份聚苯乙烯和最多 20 重量份至少一种烷基苯乙烯单体，所述烷基苯乙烯单体包含最多具有 6 个碳原子的烷基部分。

15 15. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于所述烷基苯乙烯是甲基苯乙烯。

16. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于制备步骤包括：
将可固化的流体组合物涂覆在剥离衬里的带图案表面上；和
在该组合物承载在带图案表面上的同时对其进行固化，形成带图案的制品。

10 17. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于所述可固化组合物包括可辐照固化的组合物，固化步骤包括用固化量的射线照射该组合物。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于所述辐照是紫外线辐照。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其特征在于所述剥离衬里是用透过剥离衬里的射线固化的。

15 20. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于所述制品包含互穿聚合物网络。

21. 如权利要求 20 所述的方法，其特征在于所述互穿聚合物网络是聚氨酯丙烯酸酯互穿聚合物网络。

22. 一种由可固化的组合物制备固体物体的方法，它包括下列步骤：
20 提供一个含有间同立构乙烯基芳族聚合物的剥离衬里；
提供一个辐照源；该剥离衬里对该辐照源产生的射线具有足够的透明度，使得可辐照固化的组合物能够被透过剥离衬里的射线所固化；
提供可辐照固化的组合物，它可置于由所述辐照源产生的射线中而固化；
将该可辐照固化的组合物涂覆在剥离衬里上；

25 将该可固化组合物置于辐照下直至其固化得足以从剥离衬里上以基本固体物质状取下；所述间同立构乙烯基芳族聚合物是一种共聚物，它包含 100 重量份苯乙烯单体和最多 20 重量份至少一种烷基苯乙烯单体，所述烷基苯乙烯单体包含最多具有 6 个碳原子的烷基部分。

30 23. 如权利要求 22 所述的方法，其特征在于所述烷基苯乙烯是甲基苯乙烯。

24. 如权利要求 22 所述的方法，它还包括从剥离衬里上取下基本固体的物

质的步骤。

25. 如权利要求 22 所述的方法，其特征在于剥离衬里的支承表面带有三维图案，并且所述图案被赋予该基本固体的物质。

26. 如权利要求 24 所述的方法，其特征在于所述图案对应于逆向反射图案。
5 案。

27. 如权利要求 22 所述的方法，其特征在于所述可固化组合物包含互穿聚合物网络。

28. 如权利要求 27 所述的方法，其特征在于所述互穿聚合物网络是聚氨酯丙烯酸酯互穿聚合物网络。

用含间同立构乙烯基芳族聚合物的基片
制备微复制制品的方法

5

发明的领域

本发明涉及各种剥离衬里，具体涉及各种含有间同立构乙烯基芳族聚合物的剥离衬里。本发明还涉及使用这种剥离衬里制造的各种具有带图案表面的制品。

10

发明的背景

在工业上剥离衬里广泛用于各种目的，包括使制得的制品具有机械强度和作为制品的支承体，在运输和储存过程中保护制得的制品，以及(在需要从剥离衬里上取下支承的制品时)使制得的制品具有剥离性能。例如，在自粘性地
15 砖的运输和储存过程中使用剥离衬里保护这些产品的粘性表面，在到达施工现场后容易地除去并丢弃该剥离衬里。

剥离衬里还可作为工业工具由可固化的组合物制造制品。例如可将可固化的组合物涂覆在剥离衬里上并固化之，随后可取下所形成的固化产品进行进一步加工、使用和/或销售。如果该剥离衬里具有表面纹理，则可将该纹理赋予
20 固化制品。这种制品可从能通过化学交联技术、辐照交联技术等固化的组合物制得。可辐照固化的组合物尤其适用，因为这种组合物可涂覆后快速固化，提高了生产速率。

业已使用各种材料制备剥离衬里。例如，本领域已知的剥离衬里包括聚丙烯、聚乙烯、聚酯、硅橡胶和这些材料的各种聚合物。还已知含氟聚合物(例如聚四氟乙烯)的剥离衬里。但是，大多数这种材料(如聚乙烯、聚丙烯和聚酯)
25 具有相对低的热变形温度或者在升温下失去其剥离性能。结果，这些材料局限于低温(如温度低于约 85℃)用途。

另外，大多数这些材料需要使用剥离剂，使之掺混在或涂覆在剥离衬里上以便该剥离衬里具有所需的剥离性能。但是使用剥离剂会使制造工艺复杂化，
30 并会在最终产品中引入杂质，有时还会使所需的物理性能下降。

此外，许多市售的剥离衬里不适用于承载在该衬里上的材料用辐照固化技

术进行固化的方法，尽管辐照源仅仅是紫外光或者电子束。因此，当用紫外光或电子束进行辐照时，用于常规衬里的某些聚合物会失去其剥离特性或发生物理变形。例如，当含硅橡胶的剥离衬里置于电子束照射下时，电子束辐照引发剥离衬里的接枝或其它化学反应，导致该衬里粘附于承载在该衬里表面上的制品上。

其它剥离衬里对入射的光辐照吸收太多，从而难以透过剥离衬里辐照承载在该剥离衬里上的材料使之固化。在例如粘合剂合成、粘合剂交联、辐照固化复制的用途中或者在要固化的材料夹在两层剥离材料之间的情况下，需要这种透射固化。

10 目前许多现有的剥离衬里是由含氟聚合物，如聚四氟乙烯(以 Teflon 购自杜邦公司)，制成的。尽管这些剥离衬里对各种材料呈现良好的剥离性能，但是它们太昂贵，难以经济地用于许多用途，因为每次使用后剥离衬里都会被丢弃。

15 现有的许多衬里还对粘合剂和微复制用途感兴趣的材料和组合物不相容。具体地说，许多剥离衬里与低粘度、熔融聚合物混合物呈现大的表面能差异，从而在涂覆操作过程中存在例如脱湿润问题。在这种情况下，该熔融混合物会在剥离衬里表面上“收缩成珠(bead up)”而非如要求的那样形成均匀的涂层。另一方面，上面能容易地形成均匀涂层的许多材料不具有所需的剥离性能。

20 因此本领域需要一种剥离衬里，它具有低的表面能，在高温下抗热变形，与辐照固化技术相容，能够透射固化可辐照固化的组合物并且相对价廉。本领域还需要一种剥离衬里，它具有良好的剥离性能，对熔融混合物不产生脱湿润问题(例如，一种剥离衬里，它对最终产品呈现所需的剥离性能，还对熔融混合物呈现良好的湿润性能)。

25 许多现有剥离衬里的另一个问题是它不能对互穿聚合物网络(IPN)具有良好剥离性能。互穿聚合物网络是两种或多种聚合物的网络，它是由在两种或多种单体存在下各种单体各自聚合形成的，形成的独立的交联聚合物网络物理地纠缠在一起，但是相互间基本不存在化学键(也就是说，两种交联聚合物纠缠混合在一起，相互间无化学键合)。部分重要的互穿聚合物网络包括同时的互穿聚合物网络、依次的互穿聚合物网络、梯度的互穿聚合物网络、胶乳互穿聚合物网络、热塑性互穿聚合物网络和半互穿聚合物网络。这些和其它类型的互

30

穿聚合物网络、其物理性能(例如相图)及其制备方法和特征描述在例如 L. H. Sperling 和 V. Mishra 的“互穿聚合物网络的现状” Polymers for Advances Technologies, Vol. 7, No. 4, 197-208(April 1996); L. H. Sperling 的“互穿的聚合物网络: 综述” Interpenetrating Polymer Networks, D. Klemperer, L. H. Sperling 编撰; 以及 L. A. Utracki, Advances in Chemistry Series #239, 3-38(1994) “聚合物科学和工程百科全书”, p. 279, Vol. 8(John Wiley & Sons, New York, 1984), 并描述在例如 L. H. Sperling 的“互穿聚合物网络和相关材料” Plenum Press, New York, 1981 中。

由于其独特的分子结构, 互穿聚合物网络具有一系列所需的物理性能, 但是, 大多数现有的剥离衬里呈现非常差的对互穿聚合物网络(尤其是部分非常需要的互穿聚合物网络, 如聚氨酯丙烯酸酯互穿聚合物网络)的剥离性能。结果, 通常难以从互穿聚合物网络制得具有结构表面(如微复制的结构表面)的制品, 难以用常规方法由互穿聚合物网络制得可以可剥离地粘合在剥离衬里上的制品。因此本领域需要一种剥离衬里, 它对互穿聚合物网络(例如聚氨酯丙烯酸酯互穿聚合物网络)具有良好的剥离性能, 可用于使这种互穿聚合物网络具有结构的或带图案的表面。

如下面将描述的那样, 本发明能满足这些和其它要求。

发明的概述

本发明涉及一种剥离衬里, 它包括间同立构的乙烯基芳族聚合物, 并涉及使用这种剥离衬里制造具有带图案表面的制品。

本发明的一个方面涉及一种具有一个承载表面的剥离衬里, 该剥离衬里包括足量间同立构乙烯基芳族聚合物, 该聚合物具有足够的间同规整度, 从而使制品能够可剥离地置于该剥离衬里上。

本发明另一方面涉及一种组件, 它包括含有间同立构乙烯基芳香聚合物的剥离衬里以及可剥离地置于所述剥离衬里上的制品。

本发明再一方面涉及一种带图案制品的制备方法。提供一种具有一个带图案表面并包括间同立构乙烯基芳族聚合物的剥离衬里。在该剥离衬里上以这样的方法放置一种组合物, 即将剥离衬里上的图案赋予该组合物, 从而形成带图案的制品。随后从剥离衬里上取下该制品, 取下的方法使得所述图案基本保留在该制品的表面上。

本发明另一方面涉及一种由可固化的组合物制备固体物件的方法。提供一个辐照源以及一个含有间同立构乙烯基芳族聚合物的剥离衬里，该剥离衬里对辐照源产生的射线具有足够的透明度，使得可辐照固化的组合物能够被透过剥离衬里的射线所固化。随后将该可辐照固化的组合物涂覆在剥离衬里上，将其置于足量的辐照下直至其固化得足以从剥离衬里上以基本固体物质状取下。

本发明另一方面涉及由互穿聚合物网络（例如聚氨酯丙烯酸酯互穿聚合物网络）制备具有带图案表面的制品的方法，并涉及如此制得的制品。根据所述方法，提供具有一个带图案表面并含有间同立构乙烯基芳族聚合物的剥离衬里。将含互穿聚合物网络的组合物置于该剥离衬里上，放置的方法使得剥离衬里上的图案赋予该组合物，从而形成带图案的制品，随后从剥离衬里上取下该制品，取下的方法使得所述图案基本保留在制品的表面上。

本发明再一方面涉及一种组件，它包括(a)含有间同立构乙烯基芳族聚合物的剥离衬里，和(b)可剥离地置于该剥离衬里上含有互穿聚合物网络的制品。

15

附图简述

图1是一个组件的剖面侧视图，该组件包括本发明剥离衬里和可剥离地粘附在该剥离衬里上的制品；

图2是一个组件的剖面侧视图，该组件包括本发明具有一个带图案表面的剥离衬里和可剥离地粘附在该剥离衬里上的制品；和

图3是适用于制备本发明剥离衬里的一个系统实例的示意图。

应理解本发明不限于附图所示的具体实例，也不限于下面详细描述的实施。相反，本发明包括落入所附权利要求精神和范围内的所有改进、等同和变化。选择并描述的实例是为了本领域的普通技术人员能够评价并理解本发明的原理和实践。

25

较好实例的详细描述

近来催化技术的发展使合成含有所谓“间同立构”构型链段的乙烯基芳族聚合物（如聚苯乙烯）成为可能。间同规整度是指当乙烯基单体双键的一个碳原子带有两个不同取代基时，该单体可以一种方式连接在聚合物生长链上。这种单体以首-尾聚合的方式产生一种聚合物链，其中主链的每个碳原子均是立

30

体异构位置。这种碳原子称为“假不对称”或“手性”碳原子。每个假不对称碳原子可以是两个可区分构型中的一个。当相应的乙烯基单体加至聚合物生长链时根据这种碳原子的构型，形成的链可以是无规的、全同立构的或者是间同立构的。

- 5 例如，设一个首-尾主链的假不对称带有取代基 X 和 Y。如果对聚合物主链取向使得主链碳原子之间的键构成一个平面 Z 形图案，则各个 X 和 Y 取代基将位于所述主链构成的平面上方或下方。如果所有的 X 取代基均位于主链的一侧，而所有 Y 取代基均位于另一侧，则认为该聚合物链具有全同立构的构型。如果 X 和 Y 取代基无规地分布在主链的上方和下方，则认为该聚合物具有无规立构的构型。如果 X 和 Y 取代基交替地位于主链的上方和下方，则认为该聚合物具有间同立构的构型。换句话说，当排列主链使之位于一个平面内时，间同立构聚合物的侧基以对称的和重复的方式排列在主链的上方和下方。例如，在间同立构聚苯乙烯的情况下，苯基(侧基)交替地排列在全延伸的碳-碳主链的 Z 形图案限定的平面的上方和下方。间同规整度描述在 Rudin 的“聚合物科学和工程元素”，Academic Press, Page 128-132(1982)。
- 10
- 15

- 间同立构乙烯基芳族聚合物已被用于制备各种呈现良好尺寸稳定性、热稳定性和/或抗水性的制品。例如使用间同立构聚苯乙烯制备表层薄膜描述在收让人 1996 年 9 月 12 日提交的未审定的美国专利 08/761,962 中，该申请的代理人案卷号为 53059USA8A。在逆向反射薄膜或片，尤其是微复制的立方角(微棱镜)逆向反射膜或片中使用间同立构乙烯基芳族聚合物，以及在标记用途中使用这种膜或片描述在收让人与本申请同日提交的代理人案卷号为 53984USA7A 的未审定美国专利申请中，这些申请在此引为参考。
- 20

- 间同立构乙烯基聚合物以及这些聚合物的制备方法描述在美国专利 5,496,919(Nakano)、5,188,930(Funaki 等)、5,476,899(Funaki 等)、5,389,312(Yamasaki)、5,346,950(Negi 等)、5,318,839(Arai 等)、5,273,830(Yaguchi 等)、5,219,940(Nakano)、5,166,238(Nakano 等)、5,145,950(Funaki 等)、5,127,158(Nakano)和 5,082,717(Yaguchi 等)。还可参见日本未审定专利公开 187708/1987。
- 25

- 本发明涉及包含间同立构乙烯基芳族聚合物的剥离衬里。在较好的实例中，该间同立构乙烯基芳族聚合物包含至少 80 重量%，较好至少 90 重量%间同立构的聚苯乙烯链段。间同立构乙烯基芳族聚合物具有多种性能使之极为适
- 30

合制备剥离衬里。具体地说，sPS 本身具有约 29.4 达因/cm 的低表面能。因此，带有这些聚合物的剥离衬里对各种不同的材料具有优良的剥离性能，而无需使用剥离剂。本发明剥离衬里还与通常在粘合剂和微复制用途中感兴趣的材料相容，在涂覆操作中能容易地被这些材料浸湿。

- 5 另外，本发明剥离衬里具有相对高的热变形温度，使之尤其适合需要热加工的用途。具体地说，在温度超过 100℃，甚至高达约 240℃，本发明剥离衬里很好地保持尺寸完整性和剥离性能，使之能用于对聚乙烯、聚丙烯和聚酯剥离衬里而言加工温度太高的热固化材料。另外，与聚四氟乙烯相比本发明剥离衬里提供更好的湿润性能，并且价格明显更低，使之便宜得足以单次使用后就
- 10 可丢弃，但其寿命长得足以多次使用。

- 在用电子束或紫外光辐照以聚合物加工常需的剂量辐照后本发明剥离衬里还能保持尺寸完整性和剥离性能，从而能够在辐照固化材料承载在剥离衬里上的同时将其固化。固化后，形成的固化材料可容易地从剥离衬里上取下。另外，由于本发明剥离衬里中使用的间同立构聚合物对波长短至 305nm 的紫外光
- 15 是透明的，因此可以透过剥离衬里对可辐照固化的组合物进行固化。这种透射固化对例如微复制、粘合剂合成和粘合剂交联，或者可固化的组合物部分或全部封闭在剥离衬里中或者夹在两层剥离衬里之间的用途是很大的优点。

- 形成的本发明剥离衬里可带有能转移至形成在该剥离衬里上的制品中的图案，例如微复制的纹理。这使得该剥离衬里能作为工具用于形成具有独特物理和/或光学性能的制品。
- 20

 图 1 所示的组件 10 包括具有光滑剥离表面 14 的本发明剥离衬里 12，该表面可剥离地承载制品 16。图 1 所示的制品正处于从剥离衬里上取下的状态。

- 一般来说，剥离衬里包括足量的间同立构乙烯基芳族聚合物，该聚合物具有足够的间同规整度，使得制品能够可剥离地置于剥离衬里上。适用于本发明的代表性间同立构芳族聚合物包括，但不限于间同立构形构型的聚苯乙烯、聚
- 25 烷基苯乙烯类、聚芳基苯乙烯类、聚卤代苯乙烯类、聚烷氧基苯乙烯类、聚乙烯基苯甲酸酯、聚乙烯基萘、聚乙烯基苯乙烯和聚萘，以及含这些结构单元的氢化聚合物和混合物和共聚物。聚烷基苯乙烯类的例子包括下列聚合物的异构体：聚甲基苯乙烯、聚乙基苯乙烯、聚丙基苯乙烯和聚丁基苯乙烯。聚芳基苯
- 30 乙烯类的例子包括聚苯基苯乙烯的异构体。聚卤代苯乙烯类的例子包括下列聚合物的异构体：聚氯苯乙烯、聚溴苯乙烯和聚氟苯乙烯。聚烷氧基苯乙烯类的

例子包括下列聚合物的异构体：聚甲氧基苯乙烯和聚乙氧基苯乙烯。这些例子中，较好的苯乙烯基聚合物是聚苯乙烯、聚对甲苯乙烯、聚间甲苯乙烯、聚对叔丁基苯乙烯、聚对氯苯乙烯、聚间氯苯乙烯、聚对氟苯乙烯和苯乙烯与对甲基苯乙烯的共聚物。这些聚合物中，最好的是聚苯乙烯、聚对氟苯乙烯、聚对甲基苯乙烯和苯乙烯与对甲基苯乙烯的共聚物。

使用碳同位素法通过 NMR 分析 (^{13}C -NMR) 可定性和定量地测定间同规整度。用 ^{13}C -NMR 测得的立构规整度可用间同立构构型的聚合物的重量百分数或者用相互连续相连的间同立构构型的结构单元(二单元组和五单元组)的比例表示。对于第一种表示法，本发明较好的间同立构聚合物至少包括约 20%、较好至少约 30 重量%、更好至少约 85 重量%、最好至少约 95 重量%间同立构链段。对于第二种表示法，较好的间同立构聚合物的间同规整度使得外消旋二单元组的比例至少约 75%，最好至少约 85%，外消旋五单元组的比例至少约 30%，较好至少约 50%。

在某些情况下，间同立构乙烯基芳族聚合物可以接枝、共聚或掺混有各种其它单体或聚合物，以便剥离衬里具有所需的性能。例如，剥离衬里可包含间同立构乙烯基芳族聚合物和任选的其它类型的间同立构和/或非间同立构聚合物的聚合物掺混物。这种其它类型的聚合物包括聚烯烃，如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯或聚戊烯；聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯；聚酰胺；聚硫醚；聚砜；聚氨酯；聚醚砜；聚酰亚胺；卤代乙烯基聚合物如以 TEFLONTM 商品名出售的产品及它们的混合物。对于聚合物掺混物，每 100 重量份间同立构的乙烯基芳族聚合物较好使用 0.01-50 重量份其它类型的聚合物。在某些实例中，将间同立构的聚苯乙烯与不同量的全同立构或无规聚苯乙烯掺混在一起。

尽管用于本发明的一种较好的间同立构聚苯乙烯聚合物基本全部来自未取代的苯乙烯单体，但是也可将不同量的其它可共聚单体(部分这些单体可含有烷基、芳基和其它取代基)加入该聚合物中。例如，一种较好的间同立构聚苯乙烯共聚物的单体包括约 100 重量份苯乙烯单体和最多约 20 重量份一种或多种其它可共聚的单体(它可具有假对称性或不具有假对称性)。除了上面限定间同立构乙烯基芳族聚合物时所列的均聚物的单体以外，所述其它单体的代表性例子包括烯烃单体，如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯和癸烯；二烯单体如丁二烯和异戊二烯；环烯单体；环二烯单体；以及极性乙烯基单体，如

甲基丙烯酸甲酯、马来酸酐和丙烯腈。

更好的间同立构聚苯乙烯共聚物来自 100 重量份苯乙烯和 1-10 重量份，较好 4-5 重量份对甲苯乙烯。发现将这种量的对甲苯乙烯单体加入聚苯乙烯共聚物中能改进形成的剥离衬里的透明度。较好的间同立构乙烯基芳族聚苯乙烯
5 聚合物(它来自 100 重量份苯乙烯和 4 重量份对甲苯乙烯)的一个例子是以 QUESTRA™ 购自 Dow Chemical Company 的产品。

在许多应用中，本发明剥离衬里使用的间同立构乙烯基芳族聚合物的分子量不是关键的。宽分子量范围的聚合物可获得有益的结果。一般来说，重均分子量(M_w)至少为 10,000，较好为 50,000-3,000,000，更好为 50,000-约
10 400,000。同样，在许多用途中，分子量分布也不是关键的，可使用窄或宽的分子量分布。例如， M_w/M_n 可为 1.0-10，其中 M_n 为平均分子量。

本发明剥离衬里可任选地包括一种或多种添加剂以提高该剥离衬里的物理性能。例如，剥离衬里可包括着色剂、无机填料、紫外光(UV)吸收剂、光稳定剂、自由基清除剂、抗氧剂、抗静电剂、加工助剂如抗粘剂，润滑剂，交联
15 剂、其它添加剂及其混合物。按 100 重量份间同立构聚合物计，着色剂的加入量通常为约 0.01-30 重量%。

用作标记或其它户外用途的大多数聚合物薄膜通过用 UV 吸收(UVA)添加剂和/或作为激发态淬灭剂、过氧化氢分解剂或自由基清除剂的其它化合物与基料树脂结合而稳定化，防止 UV 分解。发现位阻胺光稳定剂(HALS)是良好的
20 自由基清除剂。UVA 添加剂通过吸收光谱 UV 区的射线而发挥作用。另一方面，HALS 通过淬灭 UV 辐照过程中在聚合物基质中产生的自由基而发挥作用。用于改进紫外光稳定性的材料类型的综述可参见 R.Gachter、H.Muller 和 P.Klemchuk(编辑)的“塑料添加剂手册”，pp194-95)3rd Ed., Hanser Publishers, New York 出版)。

按 100 重量份间同立构聚合物计紫外光吸收剂的加入量通常约为 0.5-2.0 重量%。合适的紫外光吸收剂的说明性例子包括苯并三唑的衍生物，例如购自 Ciba-Geigy Corporation, Ardsley, New York 的 TINUVIN™ 327、328、900 和 1130 以及 TINUVIN-P™；苯酮的化学衍生物，如购自 BASF Corporation, Clifton, New Jersey 的 UVINUL™ M40、408 和 D-50；购自 Neville-Synthese Organics,
25 Inc., Pittsburgh, Pennsylvania 的 SYNTASE™ 230、800 和 1200；丙烯酸联苯酯的化学衍生物，如购自 BASF Corporation, Clifton, New Jersey 的
30

UVINUL™ N35 和 3039; N,N'-草酰二苯胺, 如购自 Sandoz Corp 的 Sanduvor VSU; 三嗪如购自 Cytac Industries 的 Cyasorb UV 1164; 以及水杨酸酯的衍生物。

适用的光稳定剂包括位阻胺, 按 100 重量份间同立构聚合物计其用量通常

- 5 为约 0.5-2.0 重量%。位阻胺光稳定剂的例子包括 Ciba-Geigy Corporation, Ardsley, New York 的 TINUVIN™ 144、292、622 和 770 以及 CHIMASSORB™944, h 2, 2, 6, 6-四烷基哌啶化合物。还可使用自由基清除剂, 按 100 重量份间同立构聚合物计其用量通常为约 0.01-0.5 重量%。

- 合适的抗氧剂包括磷抗氧剂, 它包括单亚磷酸酯和二亚磷酸酯, 以及苯酚
10 抗氧剂。用于本发明剥离衬里的合适的单亚磷酸酯包括, 但不限于三(2, 4-叔丁基苯基)亚磷酸酯和三(一或二壬基苯基)亚磷酸酯。适用于本发明的二亚磷酸酯包括, 但不限于二硬脂酰基季戊四醇二亚磷酸酯和二辛基季戊四醇二亚磷酸酯。苯酚抗氧基的代表性例子包括 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2, 6-二苯基-4-甲氧基苯酚和 2, 2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-甲基苯酚), 适用于本发明的其
15 它抗氧剂包括位阻酚树脂, 如购自 Ciba-Geigy Corporation, Ardsley, New York 的 IRGANOX™ 1010、1076、1035、1425 或 MD-1024, 或者 TRGAFOS™168。

- 在较好的实例中, 剥离衬里含有 IRGANOX 1425 抗氧剂的量足以提高剥离衬里的透明度。这种抗氧剂的熔点约为 260℃, 与间同立构的聚苯乙烯聚合物的熔点接近相等。相信这种材料可通过聚苯乙烯聚合物由熔融状态固化时降低
20 间同立构聚苯乙烯的结晶度而提高其透明度。具体地说, 每 100 重量份间同立构乙烯基芳族聚合物中这种抗氧剂的用量宜为约 0.0001-2 重量份, 较好约 0.001-1 重量份, 更好约 0.01-0.5 重量份。

- 可加入少量(每 100 重量份间同立构乙烯基芳族聚合物通常不超过 1 重量份)其它加工助剂以改进聚合物的加工性能。合适的加工助剂包括购自 Glyco
25 Inc., Norwalk, Connecticut 的脂肪酸酯或脂族酰胺, 购自 Henkel Corp., Hoboken, New Jersey 的金属硬脂酸盐, 或者购自 Hoechst Celanese Corporation, Somerville, New Jersey 的 WAXE™。

如有必要, 间同立构乙烯基芳族聚合物还可含有能优化形成的剥离衬里总体性能的物质, 如阻燃剂。

- 30 适用于本发明剥离衬里的无机填料包括, 例如周期表 IA、IIA、IVA、VIA、VIIA、VIII、IB、IIB、IIIB 或 IVB 族元素的氧化物、氢氧化物、硫化物、氮

化物、卤化物、碳酸盐、乙酸盐、磷酸盐、亚磷酸盐、有机羧酸盐、硅酸盐、钛酸盐或硼酸盐，及其水合物。例如，合适的含 IA 族元素的无机填料包括氟化锂和硼砂(硼酸钠的水合盐)。含 IIA 族元素的合适的无机填料包括碳酸镁、磷酸镁、氧化镁和氯化镁。含上述周期表元素的其它合适的无机填料描述在美国专利 5,188,930(Funaki 等)。

在大多数用途中剥离衬里的厚度不是关键的，该厚度通常由用途决定。剥离衬里应具有足够的厚度以便具有耐久性，但是应足够薄以便不浪费间同立构聚合物材料。另外，在某些用途中，要求剥离衬里具有挠性，在这些情况下，剥离衬里的厚度由最终用途规定。一般来说，剥离衬里的厚度约为 10-30mil(0.25-0.75mm)。

本发明剥离衬里可用于由可固化组合物制备固体物件。在这些用途中，在剥离衬里上涂覆可固化组合物流体，随后使用适当的固化技术固化该可固化组合物形成制品。例如，如果可固化的组合物是可热固化的，则可加热剥离衬里和承载在该剥离衬里上的组合物以进行固化。如果该组合物是可辐照固化的，则可辐照该组合物进行固化。由于剥离衬里对紫外光是透明的，因此如有必要可透过剥离衬里用紫外光能量进行辐照。可将聚合物干粉组合物(它可以是热固性的、热塑性的或者可辐照固化)代替流体组合物涂覆在剥离衬里上，熔融形成涂层，随后使用对该材料合适的固化技术进行固化。

图 2 是本发明另一个实例，其中组件 10' 包括与图 1 剥离衬里 12 相同的剥离衬里 12'，但是该剥离衬里 12' 具有带图案的剥离表面 18。剥离衬里 12' 可带有任何所需的图案，在这种情况下它可作为工具制造带图案的制品(如微复制的薄膜)。在工业上微复制的薄膜具有多种用途。例如，微复制的塑料透镜可用于投影仪并可用作许多手提计算机的屏幕。另外，微复制的薄膜可用于许多安全证章、驾驶执照和身份证，其中的图案使这些类型的鉴别细节很难伪造。最后，含微复制薄膜的带结构磨料能向高尔夫球棒、医学植入片和其它金属产品的精细抛光提供优良的性能。

出于说明的目的，形成于剥离衬里 12' 的剥离表面上的图案是相应于立方角逆向反射图案的微复制图案。该图案被赋予形成于剥离衬里上的逆向反射制品 20。可在任何所需的时间从剥离衬里上容易地取下逆向反射制品。逆向反射制品(如逆向反射片)具有以基本平行的路径将入射光线朝其光源方向回射的性能。因此这些材料常用作高速公路标记、街道标记、道路标志和服装的带和

片(在差的光照条件下它也能提供极需的可见度)。

目前广泛使用的主要有两种逆向反射片：微球基反射片和立方角反射片。微球基反射片(有时也称为珠状反射片)是本领域众所周知的，它使用许多微球，通常微球至少部分嵌入粘合剂层中并具有相应的镜面或漫反射材料(如颜
5 料颗粒、金属箔)以逆向反射光线。另一方面，立方角反射片通常使用许多刚性的、互连的立方角元件以逆向反射入射光线。

立方角逆向反射器通常包括一片材，它包括大致平的前表面和一排从背面突出的立方角元件。立方角反射元件包括互连的大致三面体的结构，每个三面体结构具有大致正交的侧面相交成单个角，从而构成立方角。使用时，将逆向
10 反射器的正面大致朝预期的入射光和预计的观察者的位置。入射于正面的光线进入该逆向反射片，穿过该片材的厚度并被反射元件的表面内反射，从而沿基本朝光源的方向射出该正面。这称为逆向反射。由于带有故意夹杂有大折射率差介质(如空气)的界面的总内反射(TIR)或者由于反射涂层(如蒸发沉积的铝)，因此光线常在立方表面上反射。立方角型反射器的说明性例子可参见美
15 国专利 3,684,348(Rowland)、3,712,706(Stamm)、3,810,804(Rowland)、3,817,596(Tanaka)、4,025,159(McGrath)、4,576,850(Martens)、4,588,258(Hoopman)、4,775,219(Appledorn 等)、4,895,428(Nelson 等)、5,138,488(Szczeczek)和 5,706,132(Nestegard 等)。

本发明剥离衬里可以用各种方法制得。根据一种方法，将间同立构乙烯基
20 芳族聚合物和任何其它聚合物和/或单体以及添加剂的合适的料流加入挤出机，熔融并挤出成膜。随后任选地沿纵向和/或宽度方向拉伸该形成的膜，同时使用合适的热源(如热辊、烘箱或红外加热单元)进行退火。

带有图案表面的剥离衬里的一种较好的制备方法如图 3 所示。此时以连续的方式用挤出加工系统 10 制得剥离衬里 12”。第一步，将形成剥离衬里的原
25 材料 22 加入料斗 24。该原料包括间同立构的聚合物、非间同立构的聚合物、和其它任选的添加剂(如使用的话)。由于该系统带有挤出机 26，因此原料的聚合物组分较好是热塑性的以便加工，尽管如有必要也可使用热固性聚合物。原料的聚合物组分较好为粒料以便挤出。

通过料斗将原料加入挤出机。所述挤出机可以是能够熔融原料的聚合物组
30 分的任何合适的挤出机，可以是例如单螺杆挤出机或双螺杆挤出机。在一个实例中，发现具有四个加热区的 32mm 单螺杆 KL 系列 Killion 挤出机(Davis

Standard Corp., Cedar Grove, NJ)是合适的。这四个加热区可设定在能有效地熔融原料的聚合物组分而不分解这些组分的任何温度。例如, 在加工 QUESTRA™ 聚合物时, 四个温度区通常分别设定在 520°F (271°C) (最靠近料斗的加料区 16)、560°F (293°C)、580°F (304°C) 和 580°F (304°C) (最靠近出口的输出区 22)。在本领域中这种温度分布通常称为温度梯度。使用温度梯度有助于减少粘附问题, 避免挤出机加料段的阻塞, 尽管这不是关键的。在挤出过程中, 聚合物组分被熔融并与原料的其它各种成分(如有的话)彻底混合, 形成基本均匀的挤出料 28。

在出口 30 挤出料输出挤出机并通过颈管 32 输送至挤出模头 34。在加工 QUESTRA™ 聚合物的上述说明性的操作条件下, 挤出料从出口输出时其温度通常约为 596°F (314°C)。为了进行挤出, 通常加热模头以确保挤出料通过模头时它是流体并且热均匀。在使用上述操作条件时, 发现 580°F (304°C) 是合适的模头温度。

挤出料通过合适的模头孔(未显示)输出模头的流速以及挤出料被下游设备元件吸纳的速率会影响剥离衬里的厚度和雾度。一般来说, 快的挤出速度和慢吸纳速度形成较厚的剥离衬里, 但是快的挤出或吸纳速度会增加雾度。复杂的是挤出料的厚度也会增加雾度, 而与速度无关。综合这些因素, 挤出机的运行速度一般应确保挤出料光滑地从模头孔中输出, 同时仍能使剥离衬里具有所需的厚度和透明性能。

挤出模头可具有一个模头孔, 其形状与剥离衬里所需的剖面形状大致相对应。例如, 在如图所示剥离衬里是分别具有相反第一和第二主表面 36 和 38 的膜的较好实例中, 模头孔是平膜状的。

从模头孔输出的挤出料可涂覆在移动带 40 上, 该移动带 40 支承在第一和第二可旋转的金属棒 42 和 44 上。从而使涂覆的挤出料形成承载在移动带外表面 48 上的流体涂层 46。如果移动带是具有图案的, 则该图案将赋予形成的剥离衬里。所述金属棒各自沿箭头 50 和 52 方向旋转, 以便使移动带沿箭头 54 所示的方向输送流体涂层。要求第一金属棒保持升高的温度, 以将聚合物保持在高于其玻璃化温度(以及其结晶温度, 如果有的话), 以确保适当的熔体流动。例如, 对于熔融温度约 260°C 的间同立构乙烯基芳族聚合物(例如 QUESTRA™ 聚合物), 发现将第一金属棒的温度约保持在 204-216°C 是合适的。如有必要可控制第二金属棒的温度, 但是它通常在环境条件下运行, 较好在系统 10" 的操

作过程中既不加热也不冷却。

至少一根金属棒是转动驱动棒，使得移动带的线速度较好相与挤出料离开模头孔的线速度相对应。一般来说，移动带的线速度为 1-50 英尺/分钟。

在挤出涂层支承在移动带上的同时，将冷源 58 提供的合适的冷却介质施

5 加在涂层上以骤冷涂层。在较好的实例中，冷却介质是环境空气，冷源是一个或多个鼓风机。骤冷导致间同立构涂层固化，从而形成剥离衬里 12”。可以不同的速度进行骤冷，只要剥离衬里具有所需的性能即可。例如，骤冷速度会影响剥离衬里的结晶度。结晶度不仅会影响剥离衬里的光学透明度，而且会影响其它特征如耐热性和耐久性。一般来说，较慢的骤冷速度会使剥离衬里具有更

10 高的结晶度。这使得剥离衬里具有更高的雾度和脆性，同时具有更高的耐热性。另一方面，较快的骤冷速度使剥离衬里具有低的结晶度，造成剥离衬里的脆性小，对可见光的透明度更高(尽管对紫外辐射的透明度一般不受影响，它主要取决于剥离衬里中的化学链段)。因此，当需要透明度和高韧性时，较好使用较快的骤冷速度。另一方面，当耐热性极为重要时，较好使用较慢的骤冷

15 速度。

骤冷后，用合适的机械装置(如导辊 60)将形成的剥离衬里导出移动带，在该机械装置中剥离衬里可加工成使得的形状和大小，或者如图 3 所示将其缠绕成卷 62 进行储存，以便随后使用和/或加工。

下列非限定性的实施例说明本发明的各个特征。

20

实施例 1

本实施例说明适用于本发明的 sPS 薄膜的制备。

在一条带有装备混合螺杆的 4.5”(11.43cm)挤出机的常规聚酯薄膜取向生

产线上制备间同立构聚苯乙烯(sPS)薄膜。将分子量为 275,000 并含 4%对甲苯

25 乙烯(pMS)共聚单体的 sPS 树脂(QUESTRA™聚合物,购自 Dow Chemical Company, MI)加入挤出机。在 1-7 区的挤出机温度为 580°F(304℃)，出口温度保持在 580°F(304℃)。将挤出料过滤并用齿轮泵通过颈管泵送至薄膜模头。使用的温度为：

过滤	550°F(288℃)；
齿轮泵	630°F(332℃)；
颈管	610°F(320℃)；和

模头620°F(3274℃)

从模头输出以后，在装有静电扣针的冷却流延轮上将聚合物片材制成流延卷材。流延轮保持在 150°F(66℃)。

随后用红外辐射热将该流延卷材加热至 240°F(116℃)的拉伸温度并在一系列托辊上沿纵向(即长度方向，MD)拉伸之。MD 拉伸比约为 3.0：1。随后使用拉伸区温度为 240°F(116℃)并且热固定区温度为 470°F(243℃)的薄膜扩幅机沿横向(即宽度方向 TD)拉伸经纵向拉伸的卷材。TD 拉伸比约为 3.3：1。

5 实施例 2-13

这些实施例说明在 sPS 剥离衬里上使用紫外辐射固化各种丙烯酸酯制剂。

使用的一种或多种表 1 所示单官能或多官能丙烯酸酯单体制得实施例 2-13 的各个试样。各个实施例试样的组成如表 2 所示。将各个实施例试样的单体与高粘度脂族聚氨酯丙烯酸酯(CN 964，购自 Sartomer Co., Inc., Exton, PA)和光引发剂(DAROCUR™4265, 购自 Ciba Geigy Corp., Tarrytown, NY)相混合，形成可在实施例 1 的 sPS 薄膜上固化的可 UV 固化的组合物。将该混合物涂覆在 4mil(0.10mm)厚的间同立构聚苯乙烯(sPS)剥离衬里上，涂覆厚度为 4mil(0.10mm)，随后在一个经氮气吹扫装有 6 个 1.2m Sylvania 350 BL 40 瓦顶光源以及 6 个薄膜下方光源(总共 12 个)的紫外辐照室中将其辐照固化 10 分钟。

20 表 1

丙烯酸酯	缩写
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	TMPTA
丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯	EEEA
二季戊四醇五丙烯酸酯	DPP
乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	TMPEOTA
亚壬基二丙烯酸酯	TRPGDA
丙烯酸四氢糠酯	THFA
丙烯酸环己酯	CHA
亚辛基二丙烯酸酯	TEGDA
丙烯酸苯氧基乙酯	POEA

丙烯酸己内酯	CLA
丙烯酸异冰片酯	IBOA
甲基丙烯酸四氢糠酯	THFMA
脂族聚氨酯丙烯酸酯	CN964

使用标准的交叉线试验分析固化涂层对 sPS 的粘合力，根据试验方法，以交叉线的图案切割该涂层并将其叠合在 2.54cm 宽的 3M SCOTCH™ 牌 850 压敏粘合带上。随后用手尽可能快地拉去粘合带，评价残留在 sPS 上的固化涂层的量，并以 sPS 上的残留百分数表示。结果列于表 2，由表可见 sPS 对所有材料均呈

5 现优良的剥离性能。

表 2. UV 固化的丙烯酸酯制剂和交叉线粘合力结果

实施 例	CN964 的重 量百分数	丙烯酸酯 单体	丙烯酸酯单体 的重量百分数	Darocur™ 4265 的重量百分数	残留在 sPS 上 的聚合物%
2	80%	TMPTA	20%	1%	0%
3	80%	EEEA	20%	1%	1%
4	80%	DPP	20%	1%	0%
5	80%	TMPEOTA	20%	1%	0%
6	80%	TRPGDA	20%	1%	0%
7	80%	THFA	20%	1%	1%
8	80%	CHA	20%	1%	0%
9	80%	TEGDA	20%	1%	0%
10	80%	POEA	20%	1%	0%
11	80%	CLA	20%	1%	1%
12	80%	IBOA	20%	1%	0%
13	80%	THFMA	20%	1%	0%

实施例 14

10 本实施例说明在 sPS 剥离衬里上热固化聚氨酯丙烯酸酯互穿聚合物网络制剂。

将溶解有丙烯酸酯官能的黄-绿色荧光染料(0.125g)(结构 VII，描述在收

让人 1997 年 10 月 24 日提交的未审定美国专利 08/957,291 中, 代理人案卷号为 53090USA2A) 的丙烯酸苯氧基乙酯 (POEA, 13.63g) 溶液与溶解有 PERKADOX™16 (0.35g) (购自 Akzo Nobel Chemicals, Inc., Stanford, CT) 的 POES (3.00g) 溶液、含有 0.0075g 二月桂酸二丁基锡和 0.05g 消泡剂 (BYK™-066) (购自 Byk Chemie, Wallingford, CT) 的丙烯酸己内酯 (1.00g) 溶液、和含有 0.88g 乙氧基化的双酚 A 二丙烯酸酯 (SR346) (购自 Sartomer Co.,)、0.38g UVINUL™ N-3039 (购自 BASF Corp., Parsippany, NJ) 和 0.50g TINUVIN™-123 (购自 Ciba Geigy Corp., Tarrytown, NY) 的 SYNFAC™8024 (15.00g) (购自 Milliken Chemical, Spartanburg, NC) 的溶液合并在一起制得聚氨酯丙烯酸酯互穿聚合物网络制剂。将合并溶液用木勺搅拌, 用 17.49g DESMODUR™ N-3300 (购自 Bayer Chemicals, Pittsburgh, PA) 处理, 用空气搅拌器搅拌 1 分钟, 并在真空 (500mmHg) 下脱气 3 分钟。将经脱气的溶液用刮刀涂覆在一层 sPS 剥离衬里 (15.2cm 宽、0.10mm 厚) 和一层 15.2cm 宽、0.10cm 厚的涂覆硅氧烷的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 剥离衬里 (购自 Courtaulds Aerospace, Inc., Glendale, GA) 之间, 涂层厚度为 4mil (0.10mm), 用 70℃ 至 120℃ 的温度梯度 (升温速度为 2.5℃/min) 固化之, 并在 90℃ 后固化 16-17 小时。当剥离该三层结构时, 在初始梯度升温固化和最终后固化后该互穿聚合物网络制剂更容易与 sPS 层分离, 而非与涂覆硅氧烷的 PET 层分离。由于互穿聚合物网络制剂单独施加至经硅氧烷处理的 PET 剥离衬里上时能十分容易地与其分离, 因此这表明 sPS 剥离衬里具有极好的剥离性 (比涂覆硅氧烷的 PET 剥离衬里具有更好的剥离性)。

实施例 15

本实施例说明在 sPS 剥离衬里上热固化聚氨酯丙烯酸酯互穿聚合物网络制剂。

将溶解有丙烯酸酯官能的黄-绿色荧光染料 (0.125g) (结构 VII, 描述在收让人 1997 年 10 月 24 日提交的未审定美国专利 08/957,291 中, 代理人案卷号为 53090USA2A) 丙烯酸苯氧基乙酯 (POEA, 13.63g) 溶液与溶解有 PERKADOX™16 (0.35g) 的 POES (3.00g) 溶液、含有 0.0075g 二月桂酸二丁基锡和 0.05g 消泡剂 (BYK™-066) 的丙烯酸己内酯 (1.00g) 溶液、和含有 0.88g 乙氧基化的双酚 A 二丙烯酸酯 (SR346)、0.38g UVINUL™ N-3039 和 0.50g TINUVIN™-123 的 SYNFAC™8024 (15.00g) 的溶液合并在一起制得聚氨酯丙烯酸酯互穿聚合物网

络制剂。将合并溶液用木勺搅拌，用 17.49g DESMODUR™ N-3300 处理，用空气搅拌器搅拌 1 分钟，并在真空(500mmHg)下脱气 3 分钟。将经脱气的溶液用刮刀涂覆在一层微复制的 sPS 剥离衬里(15cm 宽、0.10mm 厚)的有纹理一侧和一层涂覆硅氧烷的 PET 剥离衬里(购自 Courtaulds Aerospace, Inc.)之间，涂层厚度为 0.10mm，用 70℃至 120℃的温度梯度(升温速度为 2.5℃/min)固化之，并在 90℃后固化 16-17 小时。在初始梯度升温固化和最终后固化后该互穿聚合物网络制剂更容易与 sPS 层分离，而非与涂覆硅氧烷的 PET 层分离。表明与涂覆硅氧烷的 PET 剥离衬里的粘合力大于与带微纹理的 sPS 剥离衬里的粘合力。

10

实施例 16

对粘合剂进行交联通常改进其实用性。例如，当剥离衬里以卷状储存时在剥离衬里上未交联的粘合剂会流动，或者在开卷时会开裂。交联的粘合剂具有更小的流动或以这种方式开裂的倾向。交联是通过对某些材料进行电离辐射而实现的。交联将聚合物链连接在一起，赋予粘合剂以附加的内粘结强度。

将与交联粘合剂接触的间同立构聚苯乙烯剥离衬里(试样 16A)的性能与市售的剥离衬里(比较试样 16B)的性能进行比较，该市售的剥离衬里是浸渍粘土/硅氧烷剥离剂的纸基片，以 Rubisil GS 138-632/DR 购自 4P Rube Grottingen GmbH, Gottingen, Germany。对于各个试样，提供一层粘性、可交联的、可电子束固化的粘合剂(90 重量份丙烯酸异辛酯和 10 重量份丙烯酸)作为两层常规的硅氧烷型剥离衬里的中间层。除去这种组件的上剥离衬里，用要进行试验的剥离衬里代替之。随后透过上剥离衬里(要评价的剥离衬里)用电子束辐照形成的组件。用 Energy Science Inc(ESI) CB300 型电子束系统在 25kV 对该试样辐照 4 兆拉德(40kGy)的剂量。辐照后，将该试样在 70°F 和 50%相对湿度(RH)下处理 24 小时。

为试验剥离衬里的剥离特性，从试样上切下两条 2.54cm×20.3cm 的试条。对于各试条，从下剥离衬里上取下粘合剂和上剥离衬里并将其置于一玻璃板上。将留下的上剥离衬里粘附在 3M Slip/Peel Tester (I-Mass Inc., 制，#SP-101A 型)上以便在 90 英寸/min(229cm/min)的剥离速度下测得 180°剥离值。将传感器(MB-05 型)附着在剥离衬里上以检测试验过程中的剥离力。记录各试条的平均剥离值，两条试条记录的剥离值的平均数作为试样的最终剥离

值。

- 为进行比较，制得带有两种剥离衬里中的一种的附加试样，其中的粘合剂在与剥离衬里接触前就已经交联。为制备这种试样，先将粘合剂涂覆在未经剥离涂覆的 PET 膜材料上。从露出端(没有上剥离衬里的一面)在 175kV 对该粘合剂辐照 4 兆拉德(40kGy)。随后将剥离衬里置于交联粘合剂上。如上所述对试样进行处理、切割和进行剥离试验。结果如下：
- 5

表 3

试样	以 229cm/min 速度的 180°剥离值(预交联)	以 229cm/min 速度的 180°剥离值(穿过剥离 衬里进行交联)
16A	94g/cm	284.5g/cm
16B (比较)	91.5g/cm	221g/cm

这些数据表明间同立构聚苯乙烯剥离衬里(试样 16A)的剥离值高于比较试样 16B 的剥离值(这是不合需求的),但同时两种试样均有良好的剥离特性。但是,本发明间同立构聚苯乙烯剥离衬里与比较衬里相比具有两大优点。首先, 5 14 天后比较试样的剥离值上升,而相反间同立构聚苯乙烯的剥离值不随时间发生变化。其次,浸渍硅氧烷的比较衬里中少量硅氧烷会转移至粘合剂中。这改变了粘合剂的性能和/或污染粘合剂表面。间同立构剥离衬里无这种涂层,因此不会产生这种污染。

10 实施例 17

重复实施例 16 的步骤以比较(与交联粘合剂相接触的)本发明剥离衬里与 5 个比较试样的性能,但是将粘合剂预聚成浆状(约 15%转化率),随后用 250kV 的 4 兆拉德(40kGy)的电子束辐照进行固化和交联。用于比较的市售剥离衬里(分别为 17B-17F)为 Rubisil GS 138-632/DR(4P Rube Grottingen GmbH, 15 Gottingen, Germany)、Film #632 (Courtaulds Performance Films, Martinsville, VA)、Grade #13072(Rexam Release, Oak Brook IL)、711/726 电子束固化的硅氧烷剥离衬里(Goldschmidt Chemical corp., Hopewell, VA)和 Grade #30ES1B(Eastern Fine Paper, Brewer, ME)。结果如下。

表 4

试样	类型	以 229cm/min 速度的 180°剥离值(预固化)	以 229cm/min 速度的 180°剥离值(透过衬里固化)
17A	间同立构聚苯乙烯	320g/cm	310g/cm
17B	硅氧烷/粘土浸渍纸	106.7g/cm	294.6g/cm
17C	带硅氧烷类涂层的 PET 膜	23g/cm	68.6g/cm
17D	涂覆聚合物/硅氧烷的纸	17.8g/cm	195.6g/cm
17E	涂覆聚合物/硅氧烷的纸	12.7g/cm	838.2g/cm
17F	涂覆聚合物/硅氧烷的纸	28g/cm	68.6g/cm

如实施例 16 那样, 这些结果表明间同立构聚苯乙烯剥离衬里的剥离值高于某些比较试样的剥离值, 但是间同立构聚苯乙烯剥离衬里的剥离值随时间更稳定。间同立构聚苯乙烯与其它剥离衬里不同, 它不会污染粘合剂。间同立构聚苯乙烯剥离衬里无涂层, 因此不产生污染。

实施例 18

粘合剂的聚合是一种由单体(低分子量短链化合物)形成聚合物链的过程。当用电离辐照辐照在硅氧烷剥离衬里上聚合粘合剂时, 剥离衬里的剥离性能发生变化。变化范围由剥离值稍许增加直至粘合剂难以从衬里上剥离。这称为锁住或钉住。锁住是由化学反应导致的, 取决于粘合剂和剥离衬里的类型。当用于粘合剂辐照时, 间同立构聚苯乙烯的性能变化不如市售剥离衬里的性能变化那样大。

为证明在一点, 间同立构剥离衬里(试样 18A)与常规剥离衬里(试样 18B)进行比较, 所述市售剥离衬里中 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)膜涂覆有含硅氧烷的化合物(Film #632, Courtaulds Performance films, Martinsville, VA)。对于各试样, 将 90 重量份丙烯酸异辛酯和 10 重量份丙烯酸的混合物聚合成约 15%转化率。使用这种方法(称为糊浆化)来增加粘合剂的稠度, 以便在涂覆操作中更容易操作粘合剂。将糊浆涂覆在要试验的剥离衬里上, 涂层厚度约为 51 微米(2mil)。使用实施例 16 的系统在 175kV 将涂层辐照 4 兆拉德(40kGy)。辐照后, 将一层无剥离涂层的 PET 膜粘附在受辐照粘合剂露出的上

表面上。在 70°F(21℃)和 50%RH 将形成的组件处理 24 小时。从组件上切割 2.54cm 宽×20.3cm 长的试条。将含有无剥离涂层的 PET 膜的试条层附着在 3M Slip/Peel Tester 上并在剥离衬里层上附着传感器以测定从粘合剂上拉下剥离衬里所需的力。在 90 英寸/min(229cm/min)的剥离速率下测定 180°剥离值。

5 记录平均剥离值。对另一条试条重复该步骤，并记录两者的平均值。

为了进行比较，制得每种剥离衬里的附加试样，其中粘合剂是在与剥离衬里接触前固化的。为了在每个剥离衬里试样上进行这种固化，先将糊浆涂覆在无剥离涂层的 PET 薄膜上。随后从露出的顶面在 175kV 对涂覆的糊浆辐照 6 兆拉德(40kGy)。随后将要试验的剥离衬里置于聚合粘合剂的顶部。如前面实施
10 例那样对试样进行处理、切割并进行剥离试样。结果如下。

表 5

试样	以 229cm/min 速度的 180° 剥离值(预聚)	以 229cm/min 速度的 180° 剥离值(在衬里上聚合)
18A	99g/cm	414g/cm
18B(比较)	28g/cm	2154g/cm

这些结果表明固化后间同立构聚苯乙烯剥离衬里的剥离性能变化远小于对比剥离衬里的变化。

15

实施例 19

使用实施例 18 的方法以比较固化后本发明剥离衬里与 5 种比较剥离衬里的剥离性能，但是这些试样在 175kV 辐照 6 兆拉德(60kGy)。作为试样 19B 至 19F 的市售剥离衬里分别与实施例 17 作为试样 17B-17F 的试样相同。结果如
20 下。

表 6			
试样	类型	以 229cm/min 速度的 180°剥离值(预聚)	以 229cm/min 速度的 180°剥离值(在衬里上聚合)
19A	间同立构聚苯乙烯	91.40g/cm	218.4g/cm
19B	硅氧烷/粘土浸渍纸	10.2g/cm	锁住
19C	带硅氧烷类涂层的 PET 膜	17.8g/cm	锁住
19D	涂覆聚合物/硅氧烷的纸	7.6g/cm	锁住
19E	涂覆聚合物/硅氧烷的纸	12.7g/cm	锁住
19F	涂覆聚合物/硅氧烷的纸	10.2g/cm	锁住

在这些试验中，如果剥离试验过程中粘合剂开裂，或者粘合剂和剥离衬里不分离，则定为锁住。这些结果表明固化后本发明剥离衬里具有比常规剥离衬里好得多剥离性能。具体地说，受试的硅氧烷剥离衬里发生锁住。相信由于电子束辐照过程中硅氧烷剥离材料发生了化学变化，因此导致锁住。仍能剥离的任何硅氧烷剥离衬里会将硅氧烷杂质转移至粘合剂和/或随时间推移剥离性能下降。相反，间同立构聚苯乙烯剥离衬里不含有硅氧烷涂层，在膜中不易形成自由基，使之对电离辐射稳定。本发明间同立构聚苯乙烯剥离衬里还具有随时间变得更稳定的剥离特性。

10

比较例 C1

本比较例和下面两个实施例说明在一系列三种衬里，即未处理的 PET、sPS 和微复制的 sPS 上热固化聚氨酯丙烯酸酯互穿聚合物网络。

如下制得聚氨酯丙烯酸酯互穿聚合物网络：将 4.28g 聚酯多醇 (Tone™ 0301, Union Carbide Corp.)、1.66g 丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯 (Sartomer™ SR9003, Sartomer Co., Inc., Exton, PA)、7.94g 丙烯酸异辛酯 (IOA, 3M, St. Paul, MN)、2.49g 二甲基丙烯酰胺 (Jarchem Industries, Inc., Newark, NJ)、2.49g 丙烯酸异冰片酯 (IBA, Sartomer™, SR506, Sartomer Co., Inc., Exton, PA)、0.50g Tinuvin™ 123 位阻胺光稳定剂 (Ciba-Geigy Corp., Tarrytown, NY)、0.38g Uvinul™ 3039UV 稳定剂 (BASF Corp., Mt. Olive, NJ) 和 0.06g BYK-066™ 流动控制剂 (BYK-Chemie, Wallingford, CT) 混合在一起。然后，边搅拌边加入 0.33g 二-(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯热自由基

引发剂(Perkadox™ 16, Akzo Nobel Chemicals Inc., Stratford, CT)在 2.0 IOA 中的溶液,接着加入 0.0075g 二月桂酸二丁基锡(DBTDL, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)在 1.0g 丙烯酸己内酯(Sartomer™ SR495, Saryomer Co., Inc., Exton, PA)中的溶液。用木勺混合合并的溶液,随后用 26.49g 多官能脂族多
5 异氰酸酯(Airthane™ ASN-540, Air Products & Chemicals, Allentown, PA)进行处理。用空气混合器将整个混合物搅拌 1 分钟,并在真空(500mmHg)下脱气 1 分钟。将经脱气的溶液用刮刀涂覆在一层 0.05mm 厚、15.2cm 宽的未经处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯和一层 15.2cm 宽的涂覆硅氧烷的 PET 剥离衬里(0.10mm 厚,购自 Courtaulds Aerospace, Inc., Glendale, GA)之间,涂层
10 厚度为 6mil (0.15mm),用 90℃至 120℃的温度梯度(升温速度为 1.5℃/min)固化之,并在 90℃后固化 16-17 小时。

实施例 20

如比较例 C1 所述制备试样,但是使用 sPS 衬里(15.2cm 宽×0.10mm 厚)代
15 替 0.05mm 厚的未处理 PET 衬里。

实施例 21

如比较例 C1 所述制备试样,但是使用微复制的 sPS 衬里(15.2cm 宽×
0.10mm 厚)代替 0.05mm 厚的未处理 PET 衬里。

20 对各实施例(比较例 C1 和实施例 20 和 21)的互穿聚合物网络固化完成后,使用 1122 型带 IX 系列软件的 Instron 剥离试验机(Instron Corp., Park Ridge, IL)在 23℃以 30.5cm/min 和 90°剥离角测定 1.27cm 互穿聚合物网络试条从衬里上取下所需的力。本试验是如下进行的:将受试衬里的未涂覆侧粘附在铝板上,除去涂覆硅氧烷的 PET 剥离衬里,在互穿聚合物网络上切割 1.27cm 的试
25 条,但是割痕未触及受试衬里,将铝板夹持在剥离试验机上以后拉下这些互穿聚合物网络试条。以至少 4 个试样的平均值作为测定结果列于表 7。

比较例 C2

本比较例和下列实施例说明将环氧制剂热固化至两个衬里(未处理的 PET
30 和 sPS)的每一个上。

如下制得环氧制剂:将 49.3g Epon™ 828 (Shell Chemicals, Houston,

TX)、75.7g Epon™ 1001 (Shell Chemicals, Houston, TX)、17.7g ERL™ 4221(Union Carbide, Danbury, CT)、98.9g Tone™ 0201(Union Carbide, Danbury, CT)、和 5.7g Tone™0301 (Union Carbide, Danbury, CT)与 2.5g (亚
5 莱基)₂Fe(SbF₆) (根据 Helling, J.F. 、Rice, S.L.、和 Mayer, T 在 Journal of
the Chemical Society(London), Section D, Chemical Communications, 1971,
No. 16, p930 所述的方法制得, 但是使用 SbF₆片段代替 PF₆片段)溶解在 5.0g
碳酸亚丙酯(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)的溶液合并在一起。将该
溶液刮刀涂覆在一层 15.2cm 宽、0.05mm 厚的未处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯
10 衬里和一层 7.6cm 宽、22.9cm 长、0.64mm 厚的铝板(货号 AL-39,Q-Panel
Company, Cleveland, OH)之间, 该铝板承载在 15.2cm 宽、0.10mm 厚的涂覆硅
氧烷的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)剥离衬里 (Courtaulds Aerospace, Inc.,
Glendale, CA), 涂覆厚度为 6mil(0.15mm)。随后将试样在 140℃固化 30 分钟。

实施例 22

15 如比较例 2 所述制得试样, 但是使用 sPS 衬里(15.2cm 宽、0.10mm 厚)代
替 0.05mm 厚的未处理 PET 衬里。

对各实施例(比较例 C2 和实施例 22)的环氧制剂固化完成后, 使用 1122
型带 IX 系列软件的 Instron 剥离试验机 (Instron Corp., Park Ridge, IL)
在 23℃以 30.5cm/min 和 90°剥离角测定 1.27cm 剥离衬里试条从环氧制剂上取
20 下所需的力。本试验是如下进行的: 除去“支承”的涂覆硅氧烷的 PET 剥离衬
里, 透过剥离衬里和环氧制剂切割 1.27cm 的试条, 割痕深达铝板, 随后将铝
板夹持在剥离试验机上。以至少 4 个试样的平均值作为测定结果列于表 7。

表 7. 90°剥离数据

实施例	衬里	制剂	90°剥离 (g/cm)
C1*	未处理的 PET	互穿聚合物网络	383.9
20	常规的 sPS	互穿聚合物网络	4.3
21	微复制的 sPS	互穿聚合物网络	55.4
C2*	未处理的 PET	环氧	1464.4
22	常规的 sPS	环氧	82.1

25 * 比较例

由表 7 的结果可见，常规的和微复制的 sPS 与未处理的 PET 剥离衬里相比均呈现更优良的对互穿聚合物网络制剂的剥离性能，并且与未处理的 PET 剥离衬里相比常规的 sPS 剥离衬里呈现优良的对环氧制剂的剥离性能。

- 5 本发明不限于上述具体的实施例，而应理解它覆盖所附权利要求确定的本发明所有方面。根据本发明说明书或所公开的本发明实践，不偏离本发明范围和本发明的精神的本发明其它实例对本领域的普通技术人员是显而易见的。在阅读了本说明书后，本领域的普通技术人员可容易地理解本发明公开的将采用的各种改进、省略、等同方法以及各种结构。权利要求将包括这种改进和装置。

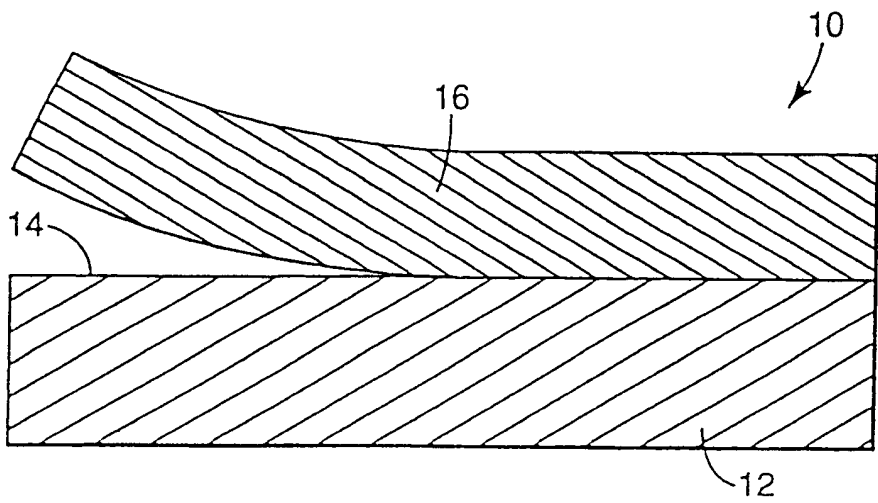


图 1

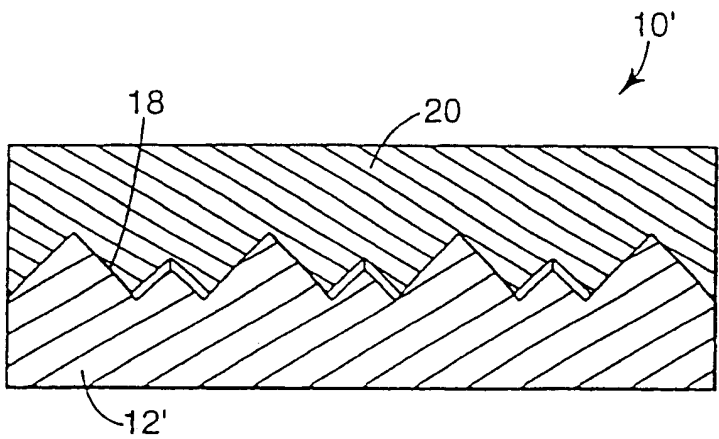


图 2

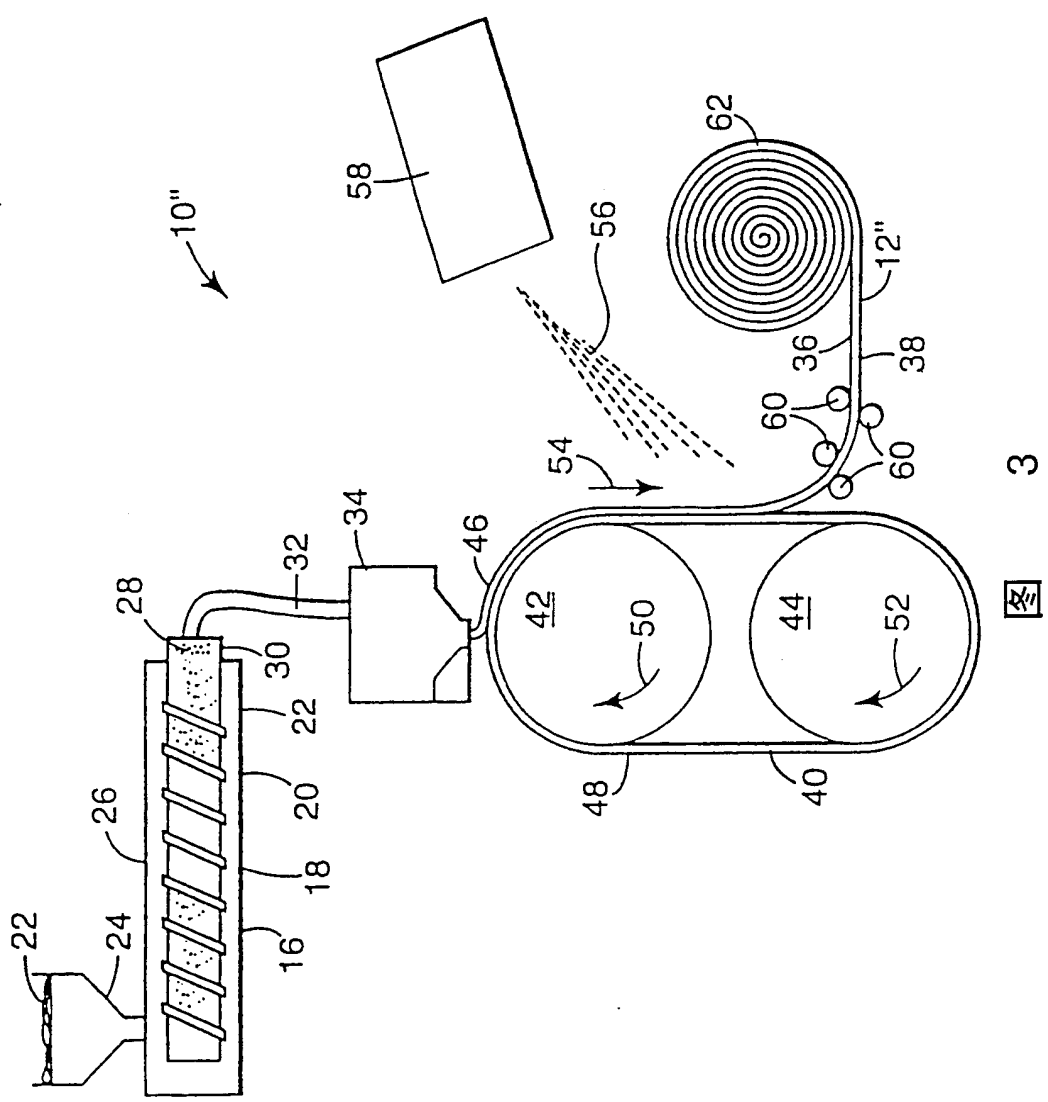


图 3