



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102959027 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201180032932. 9

(22) 申请日 2011. 06. 17

(30) 优先权数据

61/359, 934 2010. 06. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/040855 2011. 06. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/012060 EN 2012. 01. 26

(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 陈中 贝尔曼·伊尔道盖恩-豪根

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51) Int. Cl.

C09J 7/00(2006. 01)

C09J 7/02(2006. 01)

C09J 11/00(2006. 01)

C09J 9/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005064182 A1, 2005. 03. 24,

US 2002098344 A1, 2002. 07. 25,

JP 2002326330 A, 2002. 11. 12,

US 2005074599 A1, 2005. 04. 07,

审查员 韩建平

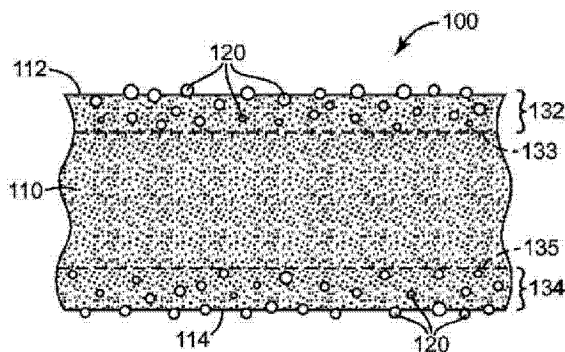
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

具有纳米粒子的压敏粘合剂的表面改性

(57) 摘要

本发明描述了粘合剂制品, 所述粘合剂制品在压敏粘合剂的层的至少一个表面上或接近压敏粘合剂的层的至少一个表面具有表面改性的纳米粒子。本发明还描述了制备这种粘合剂制品的方法。



1. 一种粘合剂制品,其包括压敏粘合剂的层和多个表面改性的纳米粒子,所述压敏粘合剂的层包括第一表面和第二表面,所述多个表面改性的纳米粒子具有通过 TEM 法所测得的 D_{avg} 的平均直径,其中所述表面改性的纳米粒子的至少 80 重量%位于第一区域和第二区域中的至少一个内,所述第一区域由所述第一表面上延伸至距离所述第一表面 5 倍 D_{avg} 的深度,所述第二区域由所述第二表面上延伸至距离所述第二表面 5 倍 D_{avg} 的深度。

2. 根据权利要求 1 所述的粘合剂制品,其中所述表面改性的纳米粒子的至少 80 重量%位于第一区域内,所述第一区域由所述第一表面上延伸至距离所述第一表面 5 倍 D_{avg} 的深度。

3. 一种粘合剂制品,其包括压敏粘合剂的层和多个表面改性的纳米粒子,所述压敏粘合剂的层包括第一表面和第二表面,所述多个表面改性的纳米粒子具有通过 TEM 法所测得的 D_{avg} 的平均直径,其中所述表面改性的纳米粒子的至少 80 重量%位于第一区域和第二区域中的至少一个内,所述第一区域由所述第一表面上延伸至距离所述第一表面 500nm 的深度,所述第二区域由所述第二表面上延伸至距离所述第二表面 500nm 的深度。

4. 根据权利要求 3 所述的粘合剂制品,其中所述表面改性的纳米粒子的至少 80 重量%位于第一区域内,所述第一区域由所述第一表面上延伸至距离所述第一表面 500nm 的深度。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂制品,其中所述表面改性的纳米粒子包含二氧化硅芯。

6. 根据权利要求 5 所述的粘合剂制品,其中所述表面改性的纳米粒子还包含表面改性剂,所述表面改性剂包含粘结基团和增容基团,所述粘结基团附接至所述芯的表面。

7. 根据权利要求 6 所述的粘合剂制品,其中所述压敏粘合剂的溶解度参数与所述增容基团的溶解度参数之间的差异不超过 $4\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$,通过附加基团贡献法所确定的。

8. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂为交联的。

9. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的粘合剂制品,其中 D_{avg} 不大于 250nm。

10. 根据权利要求 9 所述的粘合剂制品,其中 D_{avg} 为至少 10nm。

11. 根据权利要求 10 所述的粘合剂制品,其中 D_{avg} 为 20 至 100nm 之间,包括端值。

12. 一种制备粘合剂制品的方法,所述粘合剂制品包括压敏粘合剂的层,所述压敏粘合剂的层包括第一表面和第二表面,所述方法包括将如下溶液施加至所述层的第一表面和第二表面中的至少一个,并干燥经施加的溶液,所述溶液包含分散在溶剂系统中的表面改性的纳米粒子,所述表面改性的纳米粒子具有通过 TEM 法所测得的 D_{avg} 的平均直径,其中所述表面改性的纳米粒子的至少 80 重量%位于第一区域和第二区域中的至少一个内,所述第一区域由所述第一表面上延伸至距离所述第一表面 5 倍 D_{avg} 的深度,所述第二区域由所述第二表面上延伸至距离所述第二表面 5 倍 D_{avg} 的深度。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述表面改性的纳米粒子的至少 80 重量%位于第一区域内,所述第一区域由所述第一表面上延伸至距离所述第一表面 5 倍 D_{avg} 的深度。

14. 一种制备粘合剂制品的方法,所述粘合剂制品包括压敏粘合剂的层,所述压敏粘合剂的层包括第一表面和第二表面,所述方法包括将如下溶液施加至所述层的第一表面和第二表面中的至少一个,并干燥经施加的溶液,所述溶液包含分散在溶剂系统中的表面改性的纳米粒子,所述表面改性的纳米粒子具有通过 TEM 法所测得的 D_{avg} 的平均直径,其中所

述表面改性的纳米粒子的至少 80 重量%位于第一区域和第二区域中的至少一个内,所述第一区域由所述第一表面上延伸至距离所述第一表面 500nm 的深度,所述第二区域由所述第二表面上延伸至距离所述第二表面 500nm 的深度。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中所述表面改性的纳米粒子的至少 80 重量%位于第一区域内,所述第一区域由所述第一表面上延伸至距离所述第一表面 500nm 的深度。

16. 根据权利要求 12 至 15 中任一项所述的方法,其中所述表面改性的纳米粒子包含二氧化硅芯。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述表面改性的纳米粒子还包含表面改性剂,所述表面改性剂包含粘结基团和增容基团,所述粘结基团附接至所述芯的表面。

18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述压敏粘合剂的溶解度参数与所述增容基团的溶解度参数之间的差异不超过 $4\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$,通过附加基团贡献法所确定的。

19. 根据权利要求 12 至 15 中任一项所述的方法,其中所述粘合剂为交联的。

20. 根据权利要求 12 至 15 中任一项所述的方法,其中 D_{avg} 不大于 250nm。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中 D_{avg} 为至少 10nm。

22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中 D_{avg} 为 20 至 100nm 之间,包括端值。

23. 根据权利要求 12 至 15 中任一项所述的方法,其中所述溶液包含 0.5 至 2wt. % 之间的表面改性的纳米粒子。

24. 根据权利要求 12 至 15 中任一项所述的方法,其中选择所述溶剂的溶解度参数,使得所述溶剂溶胀但不溶解所述压敏粘合剂。

具有纳米粒子的压敏粘合剂的表面改性

技术领域

[0001] 本公开涉及压敏粘合剂。特别地,本公开涉及具有掺入至粘合剂的粘合表面中的纳米粒子的压敏粘合剂。

发明内容

[0002] 简而言之,在一方面,本公开提供了一种粘合剂制品,其包括压敏粘合剂的层和多个表面改性的纳米粒子,所述压敏粘合剂的层包括第一表面和第二表面,所述多个表面改性的纳米粒子具有如通过 TEM 法所测得的 D_{avg} 的平均直径。在一些实施例中,所述表面改性的纳米粒子的至少 80 重量 % 位于第一区域和第二区域中的至少一个内,所述第一区域由所述第一表面上延伸至距离所述第一表面 5 倍 D_{avg} 的深度,所述第二区域由所述第二表面上延伸至距离所述第二表面 5 倍 D_{avg} 的深度。在一些实施例中,所述表面改性的纳米粒子的至少 80 重量 % 位于第一区域内,所述第一区域由所述第一表面上延伸至距离所述第一表面 5 倍 D_{avg} 的深度。在一些实施例中,所述表面改性的纳米粒子的至少 80 重量 % 位于第一区域和第二区域中的至少一个内,所述第一区域由所述第一表面上延伸至距离所述第一表面 500nm 的深度,所述第二区域由所述第二表面上延伸至距离所述第二表面 500nm 的深度。在一些实施例中,所述表面改性的纳米粒子的至少 80 重量 % 位于第一区域内,所述第一区域由所述第一表面上延伸至距离所述第一表面 500nm 的深度。

[0003] 在一些实施例中,所述表面改性的纳米粒子包含二氧化硅芯。在一些实施例中,所述表面改性的纳米粒子还包含表面改性剂,所述表面改性剂包含粘结基团和增容基团,所述粘结基团附接至所述芯的表面。在一些实施例中,所述压敏粘合剂的溶解度参数与所述增容基团的溶解度参数之间的差异不超过 $4J1/2cm^{-3/2}$,如通过附加基团贡献法(Additive Group Contribution Method)所确定的。

[0004] 在一些实施例中,所述粘合剂为交联的。

[0005] 在一些实施例中, D_{avg} 不大于 250nm。在一些实施例中, D_{avg} 为至少 10nm。在一些实施例中, D_{avg} 为 20 至 100nm 之间(包括端值)。

[0006] 在另一方面,本公开提供了制备粘合剂制品的方法,所述粘合剂制品包括压敏粘合剂的层,所述压敏粘合剂的层包含第一表面和第二表面。在一些实施例中,所述方法包括将如下溶液施加至所述层的第一表面和第二表面中的至少一个,并干燥经施加的溶液,所述溶液在溶剂中包含表面改性的纳米粒子,所述表面改性的纳米粒子具有如通过 TEM 法所测得的 D_{avg} 的平均直径。在一些实施例中,所述表面改性的纳米粒子的至少 80 重量 % 位于第一区域和第二区域中的至少一个内,所述第一区域由所述第一表面上延伸至距离所述第一表面 5 倍 D_{avg} 的深度,所述第二区域由所述第二表面上延伸至距离所述第二表面 5 倍 D_{avg} 的深度。在一些实施例中,所述表面改性的纳米粒子的至少 80 重量 % 位于第一区域内,所述第一区域由所述第一表面上延伸至距离所述第一表面 5 倍 D_{avg} 的深度。在一些实施例中,所述表面改性的纳米粒子的至少 80 重量 % 位于第一区域和第二区域中的至少一个内,所述第一区域由所述第一表面上延伸至距离所述第一表面 500nm 的深度,所述第二区

域由所述第二表面上延伸至距离所述第二表面 500nm 的深度。在一些实施例中,所述表面改性的纳米粒子的至少 80 重量 % 位于第一区域内,所述第一区域由所述第一表面上延伸至距离所述第一表面 500nm 的深度。

[0007] 在一些实施例中,所述溶液包含 0.5 至 2wt. % 之间的表面改性的纳米粒子。在一些实施例中,所述溶剂体系溶胀但不溶解所述压敏粘合剂。

[0008] 本公开的上述发明内容并不旨在描述本发明的每一个实施例。本发明的一个或多个实施例的细节还在以下描述中给出。本发明的其他特征、目标和优点从描述和从权利要求书中将显而易见。

附图说明

[0009] 图 1 示出了根据本公开的一些实施例的示例性粘合剂制品。

[0010] 图 2 示出了根据本公开的一些实施例的另一示例性粘合剂制品。

具体实施方式

[0011] 压敏粘合剂 (PSA) 以及它们的益处和缺陷是公知的。PSA 已用于粘结多种基材,包括高表面能 (HSE) 和低表面能 (LSE) 基材。通常, PSA 对多种基材的粘结性质的改进已通过化学改变粘附体本身的粘结表面或调节 PSA 的本体流变性质而实现。然而,获得 PSA 与 LSE 基材之间所需的粘结强度仍然是个挑战。

[0012] 纳米粒子,包括表面改性的纳米粒子是已知的。这种纳米粒子已被掺入多种树脂中,包括粘合剂和压敏粘合剂。通常,将纳米粒子掺入本体粘合剂前体中,将含纳米粒子的粘合剂前体涂布至基材上,将粘合剂前体干燥或者固化以形成 PSA。使用该常规方法,纳米粒子在所得 PSA 层的整个厚度中分散。相比之下,本发明人已发现多种粘合剂性质的令人惊讶的改进可通过如下方式获得:仅在 PSA 表面上或接近 PSA 表面选择性地设置纳米粒子。

[0013] 在一些实施例中,所述 PSA 包括丙烯酸类 PSA。通常,所述丙烯酸类粘合剂包括丙烯酸类共聚物,所述丙烯酸类共聚物包含第一(甲基)丙烯酸烷基酯和乙烯基羧酸的混合物的反应产物。本文所用的“(甲基)丙烯酸酯”指丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯。例如,(甲基)丙烯酸丁酯指丙烯酸丁酯和 / 或甲基丙烯酸丁酯。在一些实施例中,该混合物还可以包含交联剂。

[0014] 在一些实施例中,所述第一(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基含有 4 至 18 个碳原子。在一些实施例中,该烷基包含至少 5 个碳原子。在一些实施例中,该烷基包含不超过 8 个碳原子。在一些实施例中,第一(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基具有 8 个碳原子,例如(甲基)丙烯酸异辛酯和 / 或(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯。

[0015] 在本发明的一些实施例中可用的示例性的乙烯基羧酸包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸和 β -羧乙基丙烯酸酯。

[0016] 在一些实施例中,本公开的丙烯酸类共聚物包含至少 2 重量 %, 在一些实施例中至少 3 重量 % 的乙烯基羧酸,以(甲基)丙烯酸烷基酯和乙烯基羧酸的总重量计。在一些实施例中,该丙烯酸类聚合物包含不超过 10 重量 %, 在一些实施例中不超过 8 重量 %, 并且在一些实施例中不超过 5 重量 % 的乙烯基羧酸。在一些实施例中,所述丙烯酸类聚合物包含 3-5 重量 % (包括端值)的乙烯基羧酸,以(甲基)丙烯酸烷基酯和乙烯基羧酸的总重量计。

通常,认为含有这种较高乙烯基羧酸水平的丙烯酸类粘合剂适于粘结至高表面能基材,例如不锈钢。

[0017] 在一些实施例中,本公开的丙烯酸类共聚物包含小于 2 重量%,例如小于 1 重量%的乙烯基羧酸,以(甲基)丙烯酸烷基酯和乙烯基羧酸的总重量计。在一些实施例中,所述丙烯酸类共聚物包含 0.3 至 1.5 重量%,例如 0.5 至 1 重量%(包括端值)的乙烯基羧酸,以(甲基)丙烯酸烷基酯和乙烯基羧酸的总重量计。

[0018] 在一些实施例中,所述混合物可包含一种或多种另外的单体,包括一种或多种另外的(甲基)丙烯酸烷基酯。在一些实施例中,(甲基)丙烯酸烷基酯中的至少一种的烷基含有不多于 4 个碳原子。在一些实施例中,至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基具有 4 个碳原子,例如(甲基)丙烯酸丁酯。在一些实施例中,至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基具有 1-2 个碳原子,例如丙烯酸甲酯和/或丙烯酸乙酯。

[0019] 在一些实施例中,可使用非极性(甲基)丙烯酸烷基酯。本文所用的非极性单体为这样的单体,该单体的均聚物具有不大于 10.50 的溶解度参数,如由 Fedors 法所测得。包含非极性单体改进了粘合剂的低能量表面粘附力。其也改进了粘合剂的结构性质(例如内聚强度)。合适的非极性单体和它们的 Fedors 溶解度参数(cal/cm^3)^{1/2}的例子包括丙烯酸 3,3,5 三甲基环己酯(9.35)、丙烯酸环己酯(10.16)、丙烯酸异冰片酯(9.71)、N-辛基丙烯酰胺(10.33)、丙烯酸丁酯(9.77),和它们的组合。

[0020] 在一些实施例中,所述 PSA 包含嵌段共聚物。在一些实施例中,所述嵌段共聚物为苯乙烯嵌段共聚物,即包含至少一个苯乙烯硬链段和至少一个弹性体软链段的嵌段共聚物。示例性的苯乙烯嵌段共聚物包括二聚体,如苯乙烯-丁二烯(SB)和苯乙烯-异戊二烯(SI)。另外的示例性苯乙烯嵌段共聚物包括苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯(SEBS)和苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯嵌段共聚物。在一些实施例中,可使用径向和星形嵌段共聚物。市售苯乙烯嵌段共聚物包括以商品名 KRATON 得自科腾聚合物公司(Kraton Polymers LLC)的那些,包括例如 KRATON D SBS 和 SIS 嵌段共聚物;和 KRATON G SEBS 和 SEPS 共聚物。另外的市售双嵌段和三嵌段苯乙烯嵌段共聚物包括以商品名 SEPTON 和 HYBAR 得自可乐丽株式会社(Kuraray Co. Ltd.)的那些、以商品名 FINAPRENE 得自道达尔石化公司(Total Petrochemicals)的那些,以及以商品名 VECTOR 得自德克思科聚合物公司(Dexco Polymers LP)的那些。

[0021] 本公开的 PSA 可含有多种已知添加剂中的任意种,所述多种已知添加剂包括例如光引发剂、固化剂、增粘剂、增塑剂、填料、阻燃剂、染料、颜料等。

[0022] 本公开的 PSA 含有表面改性的纳米粒子。一般来讲,“表面改性的纳米粒子”包含附接到纳米级芯表面的表面处理剂。在一些实施例中,芯基本上为球形。在一些实施例中,芯的原生粒度相对均匀。在一些实施例中,芯具有窄的粒度分布。在一些实施例中,芯几乎完全致密化。在一些实施例中,芯为无定形的。在一些实施例中,芯为各向同性的。在一些实施例中,粒子基本上为非附聚的。在一些实施例中,与(例如)气相二氧化硅或热解二氧化硅相反,粒子基本上为非聚集的。

[0023] 如本文所用,“附聚的”是描述初级粒子通常通过电荷或极性保持在一起的弱缔合。例如,附聚粒子在液体中分散时所遇到的剪切力通常可将附聚粒子分解成更小的实体。

[0024] 一般来讲,“聚集的”和“聚集体”是描述初级粒子通常通过(例如)残基化学处理、

共价化学键或离子化学键连接在一起的强缔合。聚集体进一步分解成为较小的实体是很难实现的。通常,通过(例如)聚集粒子在液体中分散时所遇到的剪切力不会将聚集粒子分解成更小的实体。

[0025] 如本文中所使用的,术语“二氧化硅纳米粒子”是指具有纳米级芯和二氧化硅表面的纳米粒子。这包括基本上完全是二氧化硅的纳米粒子芯,和包括具有二氧化硅表面的其它无机(例如,金属氧化物)或有机芯的纳米粒子芯。在一些实施例中,核包含金属氧化物。可以使用任何已知的金属氧化物。示例性金属氧化物包括:二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化钒、氧化铬、氧化锑、氧化锡、氧化锌、二氧化铈以及它们的混合物。在一些实施例中,核包含非金属氧化物。

[0026] 通常,纳米尺寸的二氧化硅粒子具有小于 500nm,例如小于 250nm,例如小于 100nm 的平均芯直径。在一些实施例中,纳米尺寸的二氧化硅粒子具有至少 5nm,例如至少 10nm 的平均芯直径。在一些实施例中,纳米尺寸的二氧化硅粒子具有 10 至 100nm 之间(包括端值),例如 20 至 100nm 之间(包括端值),或甚至 20 至 80nm 之间(包括端值)的平均芯直径。

[0027] 虽然可以使用诸如滴定和光散射技术的其它方法,但本文所指的粒度是基于透射电子显微镜(TEM)的。使用这种技术,收集纳米粒子的 TEM 图像,并且使用图像分析来确定每个粒子的粒度。然后,通过对粒度落入多个预定离散粒度范围之一的粒子的数量进行计数,确定基于计数的粒度分布。然后计算数均粒度。一个这样的方法描述于美国临时申请 61/303,406 (“Multimodal Nanoparticle Dispersions” (“多峰纳米粒子分散体”), Thunhorst 等人,2010 年 2 月 11 日提交),其在本文称为“TEM 法”。

[0028] 市售的二氧化硅纳米粒子包括可得自伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科化学公司(Nalco Chemical Company, Naperville, Illinois)(例如 NALCO1040, 1042, 1050, 1060, 2326, 2327 和 2329);德克萨斯州休斯顿的尼桑化学美国公司(Nissan Chemical America Company, Houston, Texas)(例如, SNOWTEX-ZL, -OL, -O, -N, -C, -20L, -40, 和 -50);日本的丰田通商株式会社(Admatechs Co., Ltd., Japan)(例如 SX009-MIE, SX009-MIF, SC1050-MJM 和 SC1050-MLV);德国沃尔姆斯的格雷公司(Grace GmbH&Co. KG)(例如可以商品名 LUDOX, 例如 P-W50, P-W30, P-X30, P-T40 和 P-T40AS 得到的那些);德国勒沃库森的阿克苏诺贝尔化学品公司(Akzo Nobel Chemicals GmbH, Leverkusen, Germany)(例如可以商品名 LEVASIL, 例如 50/50%, 100/45%, 200/30%, 200A/30%, 200/40%, 200A/40%, 300/30% 和 500/15% 得到的那些);以及德国勒沃库森的拜耳材料科学公司(Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany)(例如可以商品名 DISPERCOLL S(例如 5005、4510、4020 和 3030)得到的那些)的那些。

[0029] 本发明中使用的纳米粒子经过表面处理。通常,二氧化硅纳米粒子的表面改性剂为具有第一官能团的有机物质,所述第一官能团能够共价地化学附接至二氧化硅纳米粒子的表面,其中所附接的表面改性剂改变纳米粒子的一种或多种性质。

[0030] 通常,本发明的表面改性剂包含至少结合基团和增容链段:

[0031] Com. Seg. - 结合基团;

[0032] 其中“Com. Seg.”是指表面改性剂的增容链段。

[0033] 选择增容链段以改进纳米粒子与压敏粘合剂的相容性。通常,增容基团的选择取

决于多个因素,包括压敏粘合剂的性质、纳米粒子的浓度和所需的相容程度。对于基于环氧树脂体系的粘合剂,可用的增容剂包括聚环氧烷,例如聚环氧丙烷、聚环氧乙烷以及它们的组合。

[0034] 在一些实施例中,可以选择增容链段以提供含有表面改性的纳米粒子和压敏粘合剂的组合物的正的混合焓。如果混合焓为正值,则纳米粒子在粘合剂中的分散体通常是稳定的。为了确保正的混合焓,可以使增容链段的溶解度参数与粘合剂的溶解度参数相匹配。在一些实施例中,可以选择材料,使得这些溶解度参数的差异不超过 $4\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$,并且在一些实施例中,不超过 $2\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$,如根据 Properties of Polymers; Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions (聚合物的性质; 它们与化学结构的相关性; 它们自附加基团贡献的数值估算和预测), 第三版, D. W. Van Krevelen 编辑, Elsevier Science Publishers B. V., 第 7 章, 189-225 (1990), 即“Additive Group Contribution Method (附加基团贡献方法)”所确定的。

[0035] 已知有数种方法来确定诸如增容链段、粘合剂或树脂的材料的溶解度参数。例如,材料的溶解度参数可以通过测量材料在一系列具有不同溶解度参数的溶剂中的平衡溶胀程度来确定。溶剂本身的溶解度参数可以由其蒸发热确定。溶解度参数 δ 根据关系式 $\delta = (E_{\text{coh}}/V)^{1/2}$ 与内聚能 E_{coh} 和比容 V 相关。对于低分子量的溶剂,根据 $E_{\text{coh}} = \Delta H_{\text{vap}} - p \Delta V = \Delta H_{\text{vap}} - RT$, 内聚能与摩尔蒸发热 ΔH_{vap} 密切相关。因此,可以由溶剂的蒸发热或由蒸汽压随温度变化的过程计算 E_{coh} 和 δ 。为了确定材料的溶解度参数,用材料的平衡溶胀对溶剂的溶解度参数作图。材料的溶解度参数定义为在此图上获得最大溶胀的点。对于溶解度参数比材料的小或者比材料的大的溶剂来说,溶胀将会较小。或者,有若干已知方法用于根据官能团的附加贡献对材料的溶解度参数进行理论估算。

[0036] 本公开的粘合剂制品可通过多种方式制得。在一些实施例中,可将表面改性的纳米粒子在溶剂体系中的稀释溶液施加至粘合剂层的一个或两个表面上。然后可干燥经施加的溶液,从而在 PSA 层的涂布表面处或接近 PSA 层的涂布表面留下所述表面改性的纳米粒子。

[0037] 在一些实施例中,所述溶液包含不多于 10wt. % 的纳米粒子,例如不多于 5wt. % 的纳米粒子,或甚至不多于 2wt. % 的纳米粒子。在一些实施例中,所述溶液包含至少 0.1wt. % 的纳米粒子,例如至少 0.5wt. %, 或甚至至少 1wt. % 的纳米粒子。在一些实施例中,所述溶液含有 0.3 至 3wt. % 之间(包括端值)的纳米粒子,例如 0.5 至 2wt. % 之间(包括端值)的纳米粒子。

[0038] 通常,所述溶剂体系包含一种或多种溶剂。应选择所述溶剂,使得所述表面改性的纳米粒子易于分散于所述溶剂体系中,使任何粒子附聚达到最小或消除任何粒子附聚。另外,可选择所述溶剂体系以获得与所述压敏粘合剂所需的相容程度。例如,在一些实施例中,可选择所述溶剂体系,使得溶剂不溶解或溶胀所述压敏粘合剂。在这种实施例中,所述表面改性的纳米粒子将趋于保持在压敏粘合剂上或仅部分嵌入压敏粘合剂中。在一些实施例中,可选择所述溶剂体系,使得溶剂溶胀但不溶解所述压敏粘合剂。在这种实施例中,所述表面改性的纳米粒子将趋于渗透至所述压敏粘合剂中一定距离,如由诸如表面改性基团与所述压敏粘合剂的相容性的因素所确定的。

[0039] 选择所需的溶剂为常规实验的问题,并可基于溶剂相对于所述压敏粘合剂的溶解度参数来进行估计。例如,当溶解度参数显著不同时,将发生极少溶胀或不发生溶胀。当溶解度参数的差异减小时,所述溶剂体系将开始溶胀粘合剂,甚至达到产生凝胶的点。最后,当溶解度参数的差异甚至进一步减小时,所述溶剂体系将趋于溶解所述压敏粘合剂。

[0040] 在一些实施例中,所述压敏粘合剂可被交联以防止在溶剂体系中溶解。甚至在溶剂相对于所述压敏粘合剂的溶解度参数之间的差异小的情况下,这种经交联的压敏粘合剂将趋于溶胀。

[0041] 实例

[0042] 用于制备如下样品的材料总结于表 1 中。

[0043] 表 1:材料汇总。

[0044]

组分	说明	物源
ADH-1	3M™ 468MP 粘合剂无基材胶带 127 微米丙烯酸类粘合剂	明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, Minnesota)
ADH-2	苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物粘合剂	根据美国专利 No. 6,231,962 (Bries)的组合物 D 制备
ADH-3	3M™ 9627 粘合剂无基材胶带 127 微米丙烯酸类粘合剂。	3M 公司
VAZO67	热引发剂	特拉华州威明顿的杜邦公司 (DuPont Co., Wilmington, DE)
AA	丙烯酸	阿尔德里奇化学品 (Aldrich Chemical)
IOA	丙烯酸异辛基酯	新泽西州里奇菲尔德帕克的沙多玛公司 (Sartomer, Ridgefield Park, New Jersey)

组分	说明	物源
IOTS	异辛基三甲氧基硅烷	
Irgacure 2959	2-羟基-1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-2-甲基-1-丙酮 (UV 光引发剂)	汽巴精化有限公司 (Ciba Specialty Chemicals Inc.)
[0045]	二氧化硅-1 5nm 铵稳定化的胶态二氧化硅 (在水中 15wt.%固体) NALCO 2326	伊利诺斯州贝德福德帕克的昂帝欧纳尔科化学公司 (Ondeo Nalco Chemical Co., Bedford Park, Illinois)
	二氧化硅-2 75nm 铵稳定化的胶态二氧化硅 (在水中 40wt.%固体) Nalco 2329	昂帝欧纳尔科化学公司 (Ondeo Nalco Chemical Co.)
	二氧化硅-3 120nm 钾稳定化的胶态二氧化硅 (在水中 41wt.%) NALCO TX11005	昂帝欧纳尔科化学公司 (Ondeo Nalco Chemical Co.)
	二氧化硅-4 可以以 AEROSIL 200 得到的亲水性热解法二氧化硅的微米级聚集体	赢创德固赛公司 (Evonik Degussa, GmbH)

[0046] 测试方法。

[0047] 90 度剥离工序。51mm (2 英寸 (in.)) 宽 × 约 127mm (5in.) 长的高密度聚乙烯 (HDPE, 可得自宾夕法尼亚州雷丁的美国 QUADRANT 工程塑料产品公司 (QUADRANT Engineering Plastics Products USA, Inc., Reading, PA) 的 PROTEUS 天然高密度聚乙烯) 用异丙醇溶剂清洗并干燥。将 0.025mm (0.001in.) 厚 × 31.8mm (1.25in.) 宽的聚酯膜置于 HDPE 面板上, 使得所述膜覆盖所述面板的一端的约 12.7mm (0.5in.), 以在测试试样的起始端形成拉袢。

[0048] 将 12.7mm (0.5in.) 宽 × 约 200mm (8in.) 长的样品沿着测试面板的一侧的长度放置。类似地, 将相同制品的第二测试试样沿着测试面板的剩余侧并平行于所述第一测试试样层合至所述测试面板。使用 2.0kg (4.5lb.) 钢辊将层合物滚至面板上, 在每个方向上两次通过。小心在面板和层合物之间不捕集气泡。

[0049] 将由此制得的粘结的测试面板在室温 (约 22℃) 下保持 15 分钟。然后, 使用 IMASS SP-2000 滑动 / 剥离测试仪 (可得自马萨诸塞州阿克得的 IMASS 公司 (IMASS, Inc. of Accord, Massachusetts)) 在室温下 (约 22℃) 测试每个样品的 90 度剥离粘附力。除非另外指出, 剥离速率设定在 5mm / 分钟 (0.2 英寸 / 分钟)。基于 2 个复制品, 从面板上移除带材所需的平均剥离粘附力以盎司记录, 并以牛顿 / 分米 (N/dm) 表示。

[0050] 恒定负载 90 度剥离工序。对低应力剥离的抗性通过恒定负载 90 度剥离测试进行测量。长度为 10cm (4 英寸) 的高密度聚乙烯 (HDPE, 可得自宾夕法尼亚州雷

丁的美国 QUADRANT 工程塑料产品公司(QUADRANT Engineering Plastics Products USA, Inc., Reading, PA)的 PROTEUS 天然高密度聚乙烯)面板用异丙醇清洗 3 次并干燥。将 12.7mm (0.5 英寸)宽的带材样品的含粘合剂侧附接至经清洗的 HDPE 面板。利用 2kg (4.5 磅)辊的两次通过将所述带材层合至 HDPE 面板,并保持 30 分钟。在 23℃和 50%相对湿度下在恒温室中完成测试。将所述面板水平悬挂,将 175 克砝码固定至所述带材样品的一端。恒定负载剥离值记录为所述带材样品行进 6.4cm (2.5 英寸)所需的时间量。

[0051] 静态剪切强度工序。如 ASTM D3654, 工序 A 中所述, 用 1.3cm×1.3cm(1/2in.×1/2in.) 测试试样和 1000g 负载在 23℃/50%相对湿度下进行静态剪切强度的评价。测试面板为 HDPE。记录以分钟计的失效时间。

[0052] 粘合剂探针工序。粘合剂样品的探针测试在 23℃和 50%相对湿度下在恒温室中用 TA.XT PLUS Texture Analyzer (英国稳定微系统有限公司(Stable Micro Systems Ltd., UK))进行。在该测试过程中,使具有平坦尖端的圆柱形探针(6mm 直径)在接触力下与载玻片上的粘合剂层接触 120 秒。对于由高密度聚乙烯(HDPE)制成的探针,接触力为 1000 克。当使用不锈钢探针时,接触力设定在 2000 克。然后将该探针以 0.01mm/秒的恒定速度拉开,直至完全脱粘。将在脱粘过程中施加给探针的力记录为随探针位移距离而变化。粘合剂接合强度由断裂能表示,断裂能是通过脱粘过程中的力对位移的积分(即力-位移曲线下方的面积)计算得出。

[0053] 二氧化硅纳米粒子的表面改性。

[0054] SMNP-1。将 500 克(g)二氧化硅-1 称重至配备机械搅拌器和回流冷凝器的圆底三颈烧瓶中,并用 500ml 2-甲氧基-1-丙醇稀释。分别在烧杯中制备 40.42g 异辛基三甲氧基硅烷在 100ml 2-甲氧基-1-丙醇中的溶液。

[0055] 在搅拌二氧化硅-1 溶胶的同时经由开口将异辛基三甲氧基硅烷/甲氧基丙醇溶液加入至含有二氧化硅-1 的烧瓶中。接着,随后在搅拌的同时将 4.28g IRGACURE2959-硅烷加入至所述混合物中。在完成添加之后,塞住烧瓶中的开口,将烧瓶置于油浴中。然后将油浴加热至 80℃,使反应进行约 20 小时。所得溶胶在 120℃下的间歇式烘箱中干燥,以获得标记为 SMNP-1 的粉末白色固体。

[0056] SMNP-2。将 100 克(g)二氧化硅-2 称重至配备机械搅拌器和回流冷凝器的圆底三颈烧瓶中,并用 200ml 2-甲氧基-1-丙醇稀释。分别在烧杯中制备 1.41g 异辛基三甲氧基硅烷在 10ml 2-甲氧基-1-丙醇中的溶液。

[0057] 在搅拌二氧化硅-2 溶胶的同时经由开口将异辛基三甲氧基硅烷/2-甲氧基-1-丙醇溶液加入至含有二氧化硅-2 的烧瓶中。在完成添加之后,用温度探针封住烧瓶中的开口,将烧瓶置于加热套中。然后将所述混合物加热至 80℃,使反应进行约 20 小时。将 IOA 单体加入至所得乳白色溶液中,将所述混合物置于真空下以去除所有的 2-甲氧基-1-丙醇,从而获得粒子/单体混合物,所述粒子/单体混合物取决于剩余的 IOA 单体量而具有 25 至 100wt.% 的固体,并标记为 SMNP-2。

[0058] SMNP-3。聚合物硅烷通过如下方式制得:在 32g 乙酸乙酯中在 1.49g 巯基丙基三甲氧基硅烷链转移剂的存在下,使用 0.0385g VAZ067 热引发剂热聚合 18g IOA 和 2g AA。所述溶液用氮气吹扫 20 分钟,然后封盖并置于设置在 60℃下的耐洗牢度试验仪中 24 小时。固体百分比和 GPC 分析显示聚合物硅烷的分子量为大约 3000g/mol。通过在真空下去除一

些乙酸乙酯而浓缩所得聚合物硅烷溶液,最终固体百分比计算为 41.8%。

[0059] 接着,将 100 克二氧化硅 -2 称重至配备机械搅拌器和回流冷凝器的圆底三颈烧瓶中,并用 200ml 2- 甲氧基 -1- 丙醇稀释。在烧杯中分别制备 1.125g 异辛基三甲氧基硅烷和 8.6g 聚合物硅烷(在乙酸乙酯中 41.8% 固体)在 20ml 2- 甲氧基 -1- 丙醇中的溶液。

[0060] 在搅拌二氧化硅 -2 溶胶的同时经由开口将该异辛基三甲氧基硅烷 / 聚合物硅烷溶液加入至含有二氧化硅 -2 的烧瓶中。在完成添加之后,用温度探针封住烧瓶中的开口,将烧瓶置于加热套中。然后将所述溶液混合物加热至 80℃,使反应进行约 20 小时。将 IOA 单体加入至所得乳白色溶液中,将所述混合物置于真空下以去除所有的 2- 甲氧基 -1- 丙醇,从而获得粒子 / 单体混合物,所述粒子 / 单体混合物取决于剩余的 IOA 单体量而具有 25 至 100wt. % 的固体,并标记为 SMNP-3。

[0061] SMNP-4。首先,将 61 克聚乙二醇(M2000S (批量 DEG067488 材料 #13774516890, 获自科莱恩公司(Clariant Corporation))加入至 74.2 克乙酸乙酯,经过 4 埃的筛,并干燥过夜。接着,将 7.4 克 3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯(奥德里奇(Aldrich), Lot07915TB)加入至该溶液中,之后加入 4 滴二月桂酸二正丁基锡(斯特瑞姆化学公司(Strem Chemicals), Lot137888-5)。使该混合物在室温下反应 24 小时,在此之后,使用 BUCHI 旋蒸仪去除乙酸乙酯,以制得溶液 A。

[0062] 在室温下搅拌的同时,将 150 克二氧化硅 -3 胶态二氧化硅溶胶置于配备搅拌棒的烧瓶中,将 100 克水缓慢加入至烧瓶中,之后加入 8.23 克溶液 A。搅拌在室温(约 22℃)下继续 5 分钟。然后密封所述烧瓶,混合物在鼓风烘箱中在 95℃ 下反应约 22 小时,以制备 SMNP-4 表面改性的二氧化硅纳米粒子。

[0063] 实例 1-10。

[0064] 纳米粒子溶液通过将纳米粒子样品 SMNP-1 至 SMNP-4 和 Silica-4 以 0.01wt. % 至 2wt. % 的浓度组合在 THF 中而制得,如表 2 所示。然后将溶液超声约 15 分钟。

[0065] 对于 90 度剥离、恒定负载剥离和剪切测试,去除粘合剂无基材胶带上上的一个剥离衬垫,将暴露的粘合剂表面层合至厚度为 50 微米(0.002 英寸)的透明聚酯膜的经化学处理侧。对于探针测试,去除粘合剂无基材条带上上的一个剥离衬垫,将暴露的粘合剂表面层合至显微镜载玻片。

[0066] 在层合至所需基材之后,去除覆盖粘合剂无基材条带的相对侧上的粘合剂表面的剥离衬垫。然后通过将测试试样浸入纳米粒子溶液中的一个中并取出(所有均竖直地在一个快速连续运动中),从而将粒子沉积于粘合剂的暴露侧上。然后样品在 70℃ 下在烘箱中干燥 15 分钟,并在 85℃ 下在烘箱中另外干燥 15 分钟。

[0067] 纳米粒子的稀释溶液和快速浸涂工序产生相对较低浓度的纳米粒子,所述纳米粒子主要位于粘合剂表面上或接近粘合剂表面,例如部分或完全嵌入粘合剂内。在浸涂溶液中 THF 溶剂的存在有可能产生粘合剂表面的一定软化。这,与表面改性的纳米粒子和粘合剂的相容性结合,可有助于一些纳米粒子向粘合剂表面中的一些一定渗透。然而,相比于使用在整个粘合剂本体中分散的纳米粒子制得的粘合剂,本公开的粘合剂的纳米粒子在接近粘合剂表面处高度浓缩。

[0068] 在一些实施例中,纳米粒子的至少 80wt. %,例如至少 90wt. %,或甚至至少 95wt. % 位于这样的区域内:所述区域由所述粘合剂表面上延伸至距离该表面 5 倍纳米粒子平均直

径的深度。例如,对于 20nm 纳米粒子,该纳米粒子的至少 80wt.%,例如至少 90wt.%,或甚至至少 95wt.% 位于这样的区域内:所述区域由所述粘合剂表面上延伸至距离该表面 100nm (或 20nm 的平均直径的 5 倍)的深度。对于 75nm 纳米粒子,该纳米粒子的至少 80wt.%,例如至少 90wt.%,或甚至至少 95wt.% 位于这样的区域内:所述区域由所述粘合剂表面上延伸至距离该表面 375nm 的深度。在一些实施例中,无论纳米粒子的平均直径为何,该纳米粒子的至少 80wt.%,例如至少 90wt.%,或甚至至少 95wt.% 位于这样的区域内:所述区域由所述粘合剂表面上延伸至距离粘合剂的该表面 500nm 的深度,例如延伸至距离该粘合剂表面 250nm 的深度。

[0069] 在一些实施例中,可将表面改性的纳米粒子施加至粘合剂层的两个表面。在这种实施例中,纳米粒子的至少 80wt.%,例如至少 90wt.%,或甚至至少 95wt.% 位于第一区域内和第二区域内,所述第一区域由粘合剂的第一表面上延伸至距离该第一表面 5 倍的纳米粒子的平均直径的深度,所述第二区域由粘合剂的第二表面上延伸至距离该第二表面 5 倍的纳米粒子的平均直径的深度。在一些实施例中,无论纳米粒子的平均直径为何,纳米粒子的至少 80wt.%,例如至少 90wt.%,或甚至至少 95wt.% 位于第一区域内和第二区域内,所述第一区域由粘合剂的第一表面上延伸至距离该粘合剂第一表面 500nm 的深度,例如延伸至距离粘合剂的第一表面 250nm 的深度,所述第二区域由粘合剂的第二表面上延伸至距离该粘合剂第二表面 500nm 的深度,例如延伸至距离粘合剂的第二表面 250nm 的深度。

[0070] 通常,在所述第一和第二区域内纳米粒子的相对分布可如对于特定应用所需而变化。例如,在一些实施例中,以在所述第一和第二区域内的所有纳米粒子的总重量计,在所述第一区域中纳米粒子的重量分数与在所述第二区域中纳米粒子的重量分数的比例为约 1,例如为 0.5 至 2,在一些实施例中为 0.8 至 1.2,或甚至 0.9 至 1.1。在一些实施例中,以在所述第一和第二区域内的所有纳米粒子的总重量计,在所述第一区域中纳米粒子的重量分数与在所述第二区域中纳米粒子的重量分数的比例可为至少 3,例如至少 5,或甚至至少 10。

[0071] 实例 1-9 和比较实例 1-5 的粘合带、纳米粒子样品和粒子浓度列于表 2 中。

[0072] 表 2:实例构造的总结。

[0073]

实例	二氧化硅	表面改性 剂	粒子 浓度（重量%）	粘合剂
比较例 1	无	--	0.0	ADH-3
实例 1	SMNP-1	异辛基三甲氧基硅烷	0.1	ADH-3
实例 2	SMNP-1	异辛基三甲氧基硅烷	0.5	ADH-3
实例 3	SMNP-1	异辛基三甲氧基硅烷	1.0	ADH-3
实例 4	SMNP-1	异辛基三甲氧基硅烷	2.0	ADH-3
实例 5	SMNP-2	异辛基三甲氧基硅烷	1.0	ADH-3
实例 6	SMNP-3	异辛基三甲氧基硅烷和 聚合 IOA/AA 硅烷	1.0	ADH-3
比较例 2	SMNP-4	聚乙二醇	0.2	ADH-3
比较例 3	二氧化硅-4	--	0.05	ADH-3
比较例 4	无	--	0.0	ADH-1
实例 7	SMNP-3	异辛基三甲氧基硅烷和 聚合 IOA/AA 硅烷	0.01	ADH-1
比较例 5	无	--	0.0	ADH-2
实例 8	SMNP-3	异辛基三甲氧基硅烷和 聚合 IOA/AA 硅烷	1.0	ADH-2

[0074] 在 23℃和 50% 相对湿度下在恒温室中调节测试试样 20 分钟之后进行测试。使用 90 度剥离工序评价在各种剥离速度下比较实例 CE-1 和实例 EX-3 的剥离性能。结果汇总在表 3 中。如所示,表面改性的纳米粒子的添加显著增加了低速剥离力,并在整个剥离速度范围内产生更均匀的剥离力。

[0075] 表 3:剥离速度对 90° 剥离力的作用。

[0076]

		90°剥离（N/dm）			
实例	粒子 浓度（重量%）	0.5 cm/min	22 cm/min	54 cm/min	162 cm/min
比较例 1	0.0	19	52	71	66
实例 3	1.0	27	42	33	21

[0077] 使用由各种表面改性的纳米粒子（SMNP-1 至 SMNP-4）和二氧化硅 -4 浸涂的粘合剂进行各种低速粘附力测试。结果汇总于表 4 和 5 中。

[0078] 表 4:实例和剥离及剪切测试结果汇总。

[0079]

实例	二氧化硅	粒子浓度 (重量%)	粘合剂	90°剥离力 在 0.5cm/min 下(N/dm)	静态 剪切力(分 钟)	恒定负载 90°剥离力 (分钟)
比较例 1	无	0.0	ADH-3	19	344	420
实例 3	SMNP-1	1.0	ADH-3	27	4454	4436
实例 5	SMNP-2	1.0	ADH-3	不适用	不适用	545
实例 6	SMNP-3	1.0	ADH-3	34	2053	1220
比较例 2	SMNP-4	0.2	ADH-3	22	175	不适用
比较例 3	二氧化硅-4	0.05	ADH-3	27	162	167

[0080] 表 5:实例和探针粘着性结果汇总。

实例	二氧化硅	粒子浓度 (重量%)	粘合剂	探针材料	破裂能量 (N*mm)
比较例 1	无	0.0	ADH-3	HDPE	5.4
实例 1	SMNP-1	0.1	ADH-3	HDPE	6.1
实例 2	SMNP-1	0.5	ADH-3	HDPE	7.1
实例 3	SMNP-1	1.0	ADH-3	HDPE	7.2
实例 4	SMNP-1	2.0	ADH-3	HDPE	3.8
实例 5	SMNP-2	1.0	ADH-3	HDPE	不适用
实例 6	SMNP-3	1.0	ADH-3	HDPE	8.9
比较例 2	SMNP-4	0.2	ADH-3	HDPE	4.8
比较例 3	二氧化硅-4	0.05	ADH-3	HDPE	5.1
比较例 4	无	0.0	ADH-1	SS	12
实例 7	SMNP-3	0.01	ADH-1	SS	16.8
比较例 5	无	0.0	ADH-2	HDPE	7.9
实例 8	SMNP-3	1.0	ADH-2	HDPE	13

[0082] 本公开的粘合剂可用于制备多种粘合剂制品,包括自支撑膜、单面胶带、双面胶带、层合粘合剂等。根据本公开的一些实施例的示例性粘合剂制品示于图 1 和 2 中。

[0083] 参见图 1,粘合剂制品 100 包括粘合剂层 110,所述粘合剂层 110 具有第一表面 112 和第二表面 114。表面改性的纳米粒子 120 位于第一区域 132 内,第一区域 132 由第一表面 112 上延伸至接近第一表面 112 的一定深度 133。类似地,表面改性的纳米粒子 120 也位于第二区域 134 内,所述第二区域 134 由第一表面 114 上延伸至接近表面 114 的一定深度 135。

[0084] 参见图 2,粘合剂制品 200 包括粘合剂层 210,所述粘合剂层 210 具有第一表面 212 和第二表面 214。表面改性的纳米粒子 220 位于第一区域 232 内,所述第一区域 232 由第

一表面 212 上延伸至接近表面 212 的一定深度 233。粘合剂层 210 的第二表面 214 为相邻的基材 240。在一些实施例中,基材 240 可为剥离衬垫,使得粘合剂层 210 可从基材 240 去除。在一些实施例中,可直接或间接地使用位于粘合剂层 210 与基材 240 之间的一个或多个层(例如底漆层)将粘合剂层 210 更永久性地粘结至基材 240。可使用多种基材中的任意种,包括例如纸张、聚合物(例如聚烯烃和聚酯)、泡沫、稀松布、织造和非织造膜等。

[0085] 另外的层可被包括于本公开的粘合剂制品中,包括图 1 和 2 的示例性粘合剂制品。例如,在一些实施例中,可将一个或多个层嵌入压敏粘合剂层中。通常可使用任何已知的层,包括纸张、聚合物膜、稀松布、织造和非织造膜、泡沫等。

[0086] 在不脱离本发明范围和精神的前提下,对本发明进行的各种修改和更改对本领域内的技术人员来说将是显而易见的。

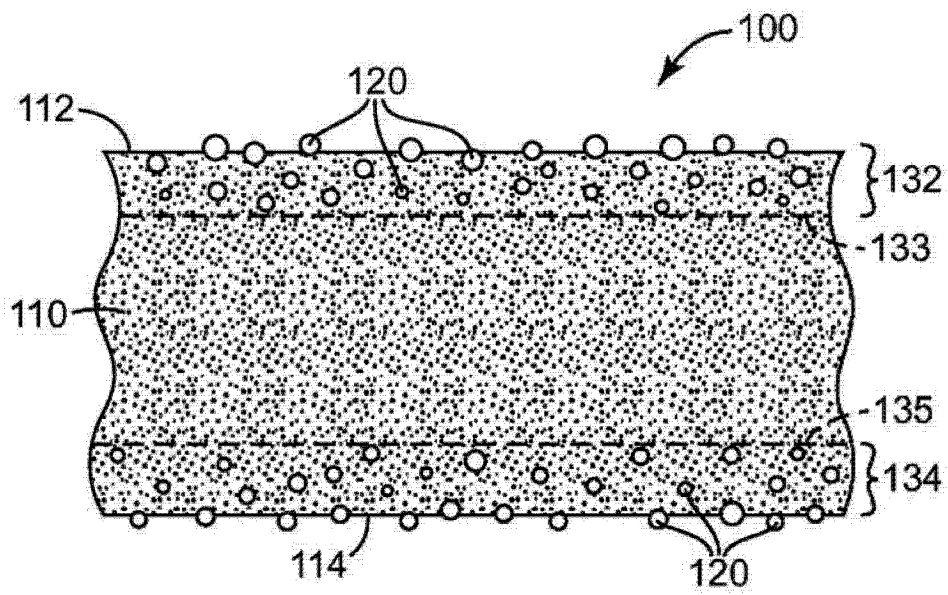


图 1

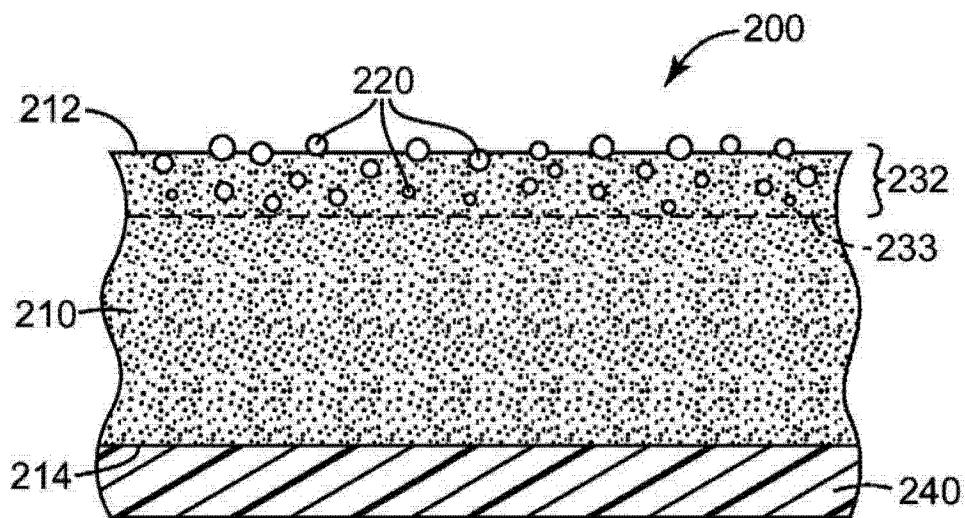


图 2