

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380107875.1

[51] Int. Cl.

C09D 201/08 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 2 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100369997C

[22] 申请日 2003.11.7

[21] 申请号 200380107875.1

[30] 优先权

[32] 2002.12.31 [33] US [31] 10/334,962

[86] 国际申请 PCT/US2003/035484 2003.11.7

[87] 国际公布 WO2004/061034 英 2004.7.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.29

[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 D·J·金宁 A·A·舍曼

J·J·施瓦布 P·S·塞勒斯基

G·D·科斯特奇 W·J·温克勒

[56] 参考文献

EP0484093A 1992.5.6

CN1348487A 2002.5.8

US5641835A 1997.6.24

WO0004107A 2000.1.27

审查员 梁 爽

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

权利要求书 2 页 说明书 28 页 附图 3 页

[54] 发明名称

剥离组合物和由其制得的制品

[57] 摘要

本发明涉及可用于剥离制品(比如剥离衬垫)和粘合制品(比如压敏粘合带)中剥离层的相容化剥离组合物。该相容化剥离组合物包括热塑性烯烃基聚合物和聚合剥离材料的混合物,该烯烃基聚合物包括酸或碱官能团,该聚合剥离材料包括酸或碱官能团。选择热塑性烯烃基聚合物的官能团和聚合剥离材料的官能团以产生酸-碱相互作用。

1. 一种剥离组合物，包括以下组分的混合物：
含有酸或碱官能团的热塑性烯烃基聚合物；
含有酸或碱官能团的聚合剥离材料；
该热塑性烯烃基聚合物的官能团和该聚合剥离材料的官能团产生酸碱相互作用；
该热塑性烯烃基聚合物和聚合剥离材料形成相容化共混料。
2. 如权利要求 1 所述的剥离组合物，其特征在于该热塑性烯烃基聚合物含有酸官能团，该聚合剥离材料含有碱官能团。
3. 如权利要求 1 所述的剥离组合物，其特征在于该聚合剥离材料选自聚 N-烷基氨基甲酸乙烯酯，聚乙烯基 N-烷基脲，聚(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物，硅氧烷聚脲嵌段共聚物和硅氧烷-丙烯酸酯嵌段共聚物。
4. 如权利要求 1 所述的剥离组合物，其特征在于该聚合剥离材料是聚十八烷基氨基甲酸乙烯酯或聚(甲基)丙烯酸十八烷基酯共聚物。
5. 一种剥离制品，包括：
(i) 含有如权利要求 1 所述的剥离组合物的剥离层；
(ii) 基片；
该剥离层至少覆盖部分基片。
6. 如权利要求 5 所述的剥离制品，其特征在于该基片包括纸，金属箔或聚合物。
7. 如权利要求 6 所述的剥离制品，其特征在于所述聚合物是乙酸纤维素。
8. 如权利要求 6 所述的剥离制品，其特征在于所述基片是聚合膜形式的基片。
9. 如权利要求 6 所述的剥离制品，其特征在于所述基片是织造基片或非织造基片。
10. 如权利要求 5 所述的剥离制品，其特征在于该剥离组合物还包括稀释剂聚合物。
11. 一种剥离制品，包括：
(a) 具有第一表面和第二表面的基片；
(b) 覆盖基片第一表面的至少一部分的剥离层，该剥离层含有如权利要求 1 所述的剥离组合物；和

(c)覆盖基片第二表面的至少一部分的粘合层。

12. 如权利要求 11 所述的剥离制品，其特征在于该基片包括纸，金属箔或聚合物。

13. 如权利要求 12 所述的剥离制品，其特征在于所述聚合物是乙酸纤维素。

14. 如权利要求 12 所示的剥离制品，其特征在于所述基片是聚合物膜形式的基片。

15. 如权利要求 12 所述的剥离制品，其特征在于所述基片是织造基片或非织造基片。

16. 如权利要求 11 所述的剥离制品，其特征在于该剥离组合物还包括稀释剂聚合物。

17. 如权利要求 11 所述的剥离制品，其特征在于该粘合层包括压敏粘合剂。

剥离组合物和由其制得的制品

发明领域

本发明涉及可用于剥离制品(比如剥离衬垫)和粘合制品(比如压敏粘合带)中剥离层的剥离组合物。

发明背景

已知聚合剥离材料可以用于剥离制品(比如剥离衬垫)和粘合制品(比如粘合带)中的剥离层,从而提供能轻易而且干净地除去粘合剂的表面。比如,已知在粘合带(比如封箱带)背面涂布聚合剥离材料能够使该带形成卷形,通过退卷就能轻易而且方便地取用。

形成剥离层的一种常用方法是,从溶剂基溶液将剥离材料涂布在基片上。将溶液涂布于基片之后,挥发溶剂,留下比较均匀的剥离材料涂层。

随着环境法规的严格,使用无溶剂方法涂布剥离材料是更理想的。没有溶剂挥发的一种可形成剥离材料层的方法是用挤出方法。在挤出过程中,将100%固体的剥离材料加热成熔体,在压力下迫使其通过挤出模头,形成剥离层。可挤出的100%固体剥离组合物的几个实例中除了聚合剥离材料之外,通常包括作为剥离剂载体的一种或多种其它聚合材料。

对于高效制造,通常优选的是组成剥离材料组合物的各种组分能作为单独材料直接送入挤出机中。如果无法做到这一点,则必须首先通过单独步骤将各种组分预先混合,然后对经过预先混合的材料进行造粒,为挤出机提供均匀的给料。预先混合和造粒增加了最终产品的附加成本,这是不理想的。

考虑到以上情况,最好能提供可以被直接送入挤出机,不需要对构成剥离组合物的组分进行预先混合的剥离组合物。

发明概述

本发明提供了根据相容化方法相容化的剥离组合物。其较佳的是,某些实例的剥离组合物能被直接送入挤出机,不需要对构成剥离组合物的组分进行预先混合。另外,某些本发明实例的剥离组合物对转移聚合剥离材料,例如到从

含有该剥离组合物的剥离层除去的压敏粘合剂上具有耐受性。

本发明一方面提供了包括以下组分混合物的剥离组合物：(a)热塑性烯烃基聚合物，其包括酸或碱官能团；和(a)聚合剥离材料，其包括酸或碱官能团。所选择热塑性烯烃基聚合物的官能团和聚合剥离材料的官能团能以产生酸-碱相互作用，使热塑性烯烃基聚合物与聚合剥离材料相容。比如，根据相容化方法，热塑性烯烃基聚合物可以是酸官能化的，聚合剥离材料是碱官能化的。或者，热塑性烯烃基聚合物可以是碱官能化的，聚合剥离材料是酸官能化的。

聚合剥离材料的代表性实例包括聚 N-烷基氨基甲酸乙烯酯，聚乙烯基 N-烷基脲，聚(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物，硅氧烷聚脲嵌段共聚物，和硅氧烷-丙烯酸酯嵌段或接枝共聚物。在某些实例中，聚合剥离材料包括约 1 到 30 重量%的剥离组合物。在某些优选实例中，聚合剥离材料是聚十八烷基氨基甲酸乙烯酯。

酸改性热塑性烯烃基聚合物的代表性实例包括乙烯/丙烯酸共聚物，乙烯/甲基丙烯酸共聚物，和酸改性乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。碱改性热塑性烯烃基聚合物的代表性实例包括乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。在某些实例中，热塑性烯烃基聚合物包括约 1 到 99 重量%的剥离组合物，更典型的包括约 70 到 99 重量%的剥离组合物。在某些实例中，热塑性烯烃基聚合物是含有约 3 到 20 重量%丙烯酸的乙烯/丙烯酸共聚物。

本发明的剥离组合物可以还包括稀释剂聚合物。稀释剂聚合物的实例包括聚烯烃(比如聚乙烯)或聚烯烃共聚物(比如乙烯/丙烯共聚物)。在包括稀释剂聚合物的实例中，稀释剂聚合物通常占剥离组合物的 40 到 98 重量%，含热塑性烯烃的聚合物通常占剥离组合物的 1 到 60 重量%，聚合剥离材料通常占剥离组合物的 1 到 30 重量%。

本发明另一方面提供一种剥离制品，该制品包括表面至少部分涂有剥离层的基片，该剥离层包括本发明的剥离组合物。剥离制品的实例包括用于压敏粘合剂的单面和双面剥离衬垫。

基片实例包括纸，金属箔，聚合物，聚合膜，乙酸纤维素，织造基片或非织造基片。在某些实例中，基片是包括一个或多个独立层的膜，可以是挤出或流延而成的。在某些实例中，剥离层和基片是共挤出的，比如采用吹塑薄膜工艺。任选地在基片和剥离层之间插入粘结层以提高粘合性。

本发明另一方面提供一种粘合制品，该制品包括：基片，其具有第一表面

和第二表面；剥离层，其含有本发明的剥离组合物；和粘合层，其覆盖基片第二表面的至少一部分。在某些实例中，基片是膜基片，可以包括一个或多个独立层，可以是挤出或流延而成的。在某些实例中，粘合剂是压敏粘合剂，其覆盖基片的一个主表面，剥离材料覆盖基片的相反主表面。压敏粘合剂的实例包括基于天然橡胶，合成橡胶，苯乙烯嵌段共聚物，聚乙烯基醚，聚(甲基)丙烯酸酯，聚- α -烯烃，聚硅氧烷，聚氨酯和聚脲的材料。具有压敏粘合剂的粘合制品实例包括粘合带，比如包装胶带，管道胶带等。

以上简述并非用来描述本发明的每个公开实例或者每种实施方式。以下详细描述更具体地举例说明这些实例。

附图简要说明

参考以下附图进一步说明本发明，其中：

图 1 是本发明一实例的剥离制品的截面图。

图 2 是本发明一实例的剥离制品的截面图。

图 2a 是本发明一实例的剥离制品的截面图。

图 3 是本发明一实例的剥离制品的截面图。

图 4 是本发明一实例的粘合制品的截面图。

图 5 是本发明一实例的粘合制品的截面图。

图 6 是制造本发明制品的方法示意图。

图 7 是图 6 的背衬沿直线 7-7 的截面图。

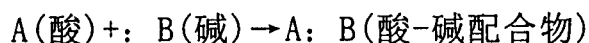
这些图只是说明性的，而不是成比例的，也不是对本发明的限制。

详细说明

本发明提供剥离组合物，它可以用于形成剥离制品和粘合制品中的剥离层。这里用术语“剥离层”表示相对于粘合剂，例如压敏粘合剂具有剥离性的层。这里用术语“剥离制品”表示具有基片和至少一个剥离层的制品。剥离制品的代表性实例包括单面和双面剥离衬垫。这里用术语“粘合制品”表示具有基片，至少一个粘合层和至少一个剥离层的制品。粘合制品的代表性实例包括粘合带(比如掩蔽胶带，管道胶带，包装胶带)和“POST-IT”牌便条。本发明的剥离制品和粘合制品包括至少一个含有本发明剥离组合物的剥离层。

本发明的剥离组合物是一种相容化组合物，包括：烯羟基聚合物，聚合剥

离材料和任选的稀释剂聚合物。这里用术语“相容化”表示组成剥离组合物的材料形成稳定的多相形态，其中在等于或高于材料玻璃化转变温度(T_g)或熔点的温度下老化时相没有明显聚结和/或尺寸增加。通过相容化方法使聚合剥离材料与烯烃基聚合物相容。这里用术语“相容化方法”表示使烯烃基聚合物和聚合剥离材料由于其界面相互作用的改性而彼此相容的方法。相容化方法包括对聚合剥离材料和烯烃基聚合物进行官能化，使两种材料之间形成酸-碱相互作用。聚合剥离材料和烯烃基聚合物之间的酸-碱相互作用可以被描述成路易斯酸-碱型相互作用。路易斯酸-碱型相互作用要求一种化学组分作为电子受体(酸)，另一种作为电子供体(碱)。电子供体提供未共享电子对，电子受体提供能容纳额外未共享电子对的轨道。以下通式表示了路易斯酸-碱相互作用：



聚合剥离材料和烯烃基聚合物之间的酸-碱相互作用降低了它们的界面张力，导致缩小分散相的粒度，并稳定多相形态。较佳的是，由于其相容化性质，可以不预先混合组成剥离组合物的各种组分，而挤出本发明的剥离组合物。即，烯烃基聚合物，聚合剥离材料和稀释剂聚合物(如果存在的话)能直接送入单螺杆挤出机，而不需要首先用高剪切熔融混合对材料进行预先混合。聚合剥离材料和烯烃基聚合物之间的酸-碱相互作用还能增加混合物组分之间的粘合性。因此，本发明的剥离组合物对转移聚合剥离材料到例如从该剥离组合物的剥离层除去的压敏粘合剂上具有耐受性。

应当理解烯烃基聚合物或聚合剥离材料可以包括酸或碱官能团。比如，可以配对使用酸官能化烯烃基聚合物和碱官能化聚合剥离材料。或者配对使用碱官能化聚合剥离材料和酸官能化烯烃基聚合物。

参见图 1, 所示为本发明一实例的剥离制品。剥离膜 10 包括含有本发明剥离组合物的单挤出剥离层 12。

在图 2 所示的第二实例中，剥离制品 30 包括剥离层 32 和基片 34。剥离层 32 含有本发明的剥离组合物。基片 34 可以具有一定厚度，热稳定性，UV 稳定性，阻隔性质，粘合性，防滑性，防粘连，和/或与剥离膜 30 的一致性。基片 34 优选是一种与剥离层 32 共挤出的热塑性聚合物。或者，剥离层 32 可以被布(比如热熔或溶剂)或者挤出在预先存在的基片 34 上，形成剥离膜 30。

在图 2a 所示另一个实例中，剥离制品 30a 包括剥离层 32a 和基片 34a。粘结层 35a 被夹在剥离层 32a 和基片 34a 之间。粘结层 35a 起到提高剥离层 32a

与基片 34a 之间粘合性的作用。

在图 3 所示另一个实施例中，剥离制品 50 包括位于基片 54 上的第一剥离层 52 和位于基片 54 上与第一剥离层 52 相反的第二剥离层 56。第二剥离层 56 可以与第一剥离层 52 具有相同或不同的剥离组合物。第一剥离层 52 和第二剥离层 56 中至少一层含有本发明的剥离组合物。如果第一剥离层 52 或第二剥离层 56 不是本发明的剥离组合物，则该剥离层可以含有任何已知的常用聚合剥离材料。任选地图 3 中的剥离制品具有不同的剥离性。为了获得不同的剥离性，第一剥离层 52 的剥离值不同于第二剥离层 56。比如，第一剥离层 52 “难”剥离，第二剥离层 56 “容易”剥离。

本发明的剥离组合物可以用作粘合带，例如压敏粘合带中的剥离层。用于压敏粘合带中时，本发明的剥离层可称为低粘合性背胶层 LAB。

图 4 所示的一实例的压敏粘合带 70 包括位于基片 74 一个表面上的剥离层 72，和位于基片 74 相反表面上的粘合层 76。该压敏粘合带的形成过程是，共挤出剥离层 72 和基片 74，然后在单独涂布操作中在基片 74 的另一面涂布粘合层 76。可以用热熔或溶剂涂布方法涂布粘合层 76。或者，在第一涂布操作中在预先存在的基片 74 上涂布剥离层 72，然后在第二涂布操作中涂布粘合层 76。又或者，同时共挤出剥离层 72 和基片 74 与粘合层 76，形成压敏粘合带 70。

可以共挤出多层膜，为压敏粘合带提供有用背衬，比如管道胶带，包装胶带，医用胶带等。比如，可以用含有本发明三层膜的背衬制造有用的压敏粘合带。参见图 5，粘合带 90 包括背衬 92 和压敏粘合层 94。背衬 92 中包括第一层 96，第二层 98 和第三层 100。第三层 100 是含有本发明剥离材料的剥离层。第一层 96 和第二层 98 可以提供一定厚度，热稳定性，UV 稳定性，阻隔性质，粘合性，防滑性，防粘连，和/或与背衬 92 的一致性。在优选的实施例中，背衬 92 由共挤出本发明剥离材料，形成第三层 100 和第一层 96 与第二层 98 而制得。可以采用图 6 所示的方法制造这种背衬。

可以采用吹塑薄膜，流延薄膜或本领域技术人员已知的其它挤出技术制备单层(参见图 1)和多层剥离制品(参见图 2-3)以及粘合制品(参见图 5)。通常，将少量聚合剥离材料与大量烯烃基聚合物干混并挤出。如果存在稀释剂聚合物，则烯烃基聚合物和稀释剂聚合物相对聚合剥离材料为大量。在某些实例中，挤出制品是以已知方式热拉伸的，使该膜沿加工方向取向(MDO)。在其它实例中，挤出膜是双轴取向的，比如加工方向取向和横向取向。挤出膜的拉伸能提

高其机械性能(比如模量和强度),并能从给定量的材料制造更大面积的膜。

参见图 6,所示为可用于制造本发明粘合制品背衬 92 的吹塑薄膜挤出方法的示意图。吹塑薄膜方法包括三个单螺杆挤出机 110, 112 和 114, 同时向 3 层挤出模头 116 供料。挤出机 110 通过料斗 120 装有第一聚合物组合物 118。挤出机通过料斗 124 装有 120 第二聚合物组合物 122。挤出机 114 通过料斗 128 装有相容化剥离组合物 126。在某些实例中,相容化剥离组合物以聚合剥离材料,烯烷基聚合物粒料和任选稀释剂聚合物粒料的干混混合物形式加入料斗 128 中。采用这种方式,就不需要进行高剪切熔融混合。来形成均匀的相容化剥离组合物造粒供料。或者,除了干混之外,可以在相容化剥离组合物组分被装入料斗 128 时,对这些组分分别进行计量。在操作中,挤出机 110, 112 和 114 同时输送第一聚合组合物 118, 第二聚合组合物 122 和相容化剥离组合物 126 分别通过流道 128 进入 3 层挤出模头 116 中。挤出模头 116 形成环形膜泡 130 形式的 3 层背衬 92。使环形膜泡 130 通过夹模框 132 和夹辊 134, 在此处使环形膜泡 130 折叠。然后使背衬 92 通过一系列辊 136, 在收卷机 137 上绕成卷材 138。参见图 7,所示为背衬 92 的截面图。背衬 92 包括第一层 96, 第二层 98 和第三层 100。第一层 96 和第二层 98 共同形成背衬 92 的基片层。第三层 100 是含有本发明剥离组合物的背衬 92 的剥离层。

构成本发明剥离组合物,剥离制品和粘合制品的组分具体如下文所述。

烯烷基聚合物:

本发明的剥离组合物包括官能化的烯烷基聚合物,用相容化方法使该剥离组合物相容化,以使该烯烷基聚合物与聚合剥离材料一起产生酸-碱相互作用。适用的烯烷基聚合物是含有至少一种酸或碱官能团的热塑性聚合物。这里所用术语“热塑性”是指在加热时软化至可熔融加工状态并在冷却时回到其原来状态的聚合材料。这里用术语“烯烷基”表示来自一种或多种烯烃比如乙烯,丙烯,丁烯和/或异戊二烯的聚合物。

热塑性烯烷基聚合物包括与聚合链化学键合的酸或碱。通过烯烃与含酸单体的共聚,可以将酸官能团结合在烯烷基聚合物中,含酸单体比如是丙烯酸,甲基丙烯酸,马来酸,富马酸,酚和氯化基团。优选通过烯烃与丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚结合酸官能团。通过烯烃与具有碱性基团的单体共聚,可以将碱官能团结合在热塑性烯烷基聚合物中,具有碱性基团的单体比如是酰胺,胺(包

括杂环单体，比如乙烯基吡啶，乙烯基吡咯烷酮)和乙酸乙烯酯。

通常，在热塑性烯烃基聚合物包含的提供酸或碱官能团的单体约占该聚合物的 3 到 30 重量%。对于乙烯/丙烯酸共聚物，酸官能团通常约占共聚物的 6 到 10 重量%。

热塑性烯烃基聚合物的代表性实例包括，比如乙烯/丙烯酸共聚物，乙烯/甲基丙烯酸共聚物，酸改性乙烯/乙酸乙烯酯共聚物和乙烯/乙酸乙烯酯。

为了提供可挤出的剥离组合物，通常优选在允许有效挤出但是不会使剥离材料降解的温度下进行加工。加工温度通常取决于形成剥离组合物的方法。将剥离层挤出涂布在预制基片上时，剥离层的加工温度与其它层无关。采用共挤出加工时，比如在吹塑薄膜挤出中，通常在类似温度下从模头中挤出共加工层。对于本发明的剥离组合物，通常优选该热塑性烯烃基聚合物能在低于约 200℃，更优选低于 190℃的温度挤出。优选该烯烃基聚合物能在约 165 到 185℃范围的温度下挤出。如果剥离组合物的挤出温度太高，则使剥离组合物相容化的酸和碱基会彼此反应(比如，羧酸基与胺基反应形成酰胺)，形成很难或无法挤出的交联组合物。

适用的热塑性烯烃基聚合物包括 Dow Chemical Company, Midland MI 出售的商品名为“PRIMACOR 3440”和“PRIMACOR 3460”的乙烯/丙烯酸共聚物。PRIMACOR 3440 含有约 9 重量%的丙烯酸，熔体流动指数为 10。PRIMACOR 3460 含有约 9 重量%的丙烯酸，熔体流动指数为 20。适用的乙烯/甲基丙烯酸共聚物是 DuPont Chemical Co., Wilmington DE 出售的商品名为“NUCREL”的产品。适用的酸改性乙烯/乙酸乙烯酯共聚物是商品名为“BYNEL 1124”的市售产品。其它适用的烯烃基聚合物包括具有碱官能团的聚合物，比如乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。适用的市售乙烯/乙酸乙烯酯包括 DuPont 出售的“Elvax 3185”。

剥离组合物中热塑性烯烃基聚合物的含量通常约占剥离组合物的 1 到 99 重量%，更典型的约占剥离组合物的 70 到 99 重量%。如果存在稀释剂聚合物，则热塑性烯烃基聚合物通常约占剥离组合物的 1 到 60 重量%，稀释剂聚合物通常约占剥离组合物的 40 到 98 重量%，聚合剥离材料约占剥离组合物的 1 到 30 重量%。

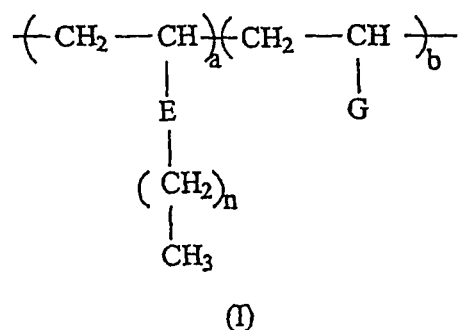
聚合剥离材料：

本发明的剥离组合物包括具有酸或碱官能团的聚合剥离材料。所选择的酸

或碱官能团能用相容化方法与烯烃基聚合物发生酸-碱相互作用。比如, 如果烯烃基聚合物是酸官能化的, 则适用的聚合剥离材料是碱官能化的, 以在烯烃基聚合物和聚合剥离材料之间产生酸-碱相互作用。类似地, 如果热塑性烯烃基聚合物是碱官能化的, 则适用的聚合剥离材料是酸官能化的。

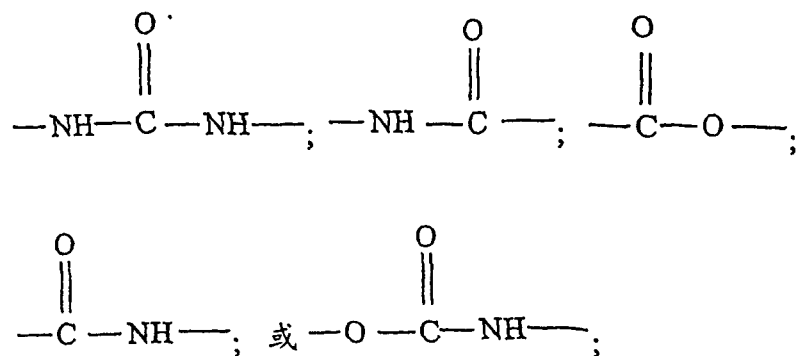
聚合剥离材料的代表性实例包括聚 N-烷基氨基甲酸乙烯酯, 聚乙烯基 N-烷基脲, 聚(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物, 硅氧烷聚脲嵌段共聚物和硅氧烷-丙烯酸酯嵌段或接枝共聚物。

聚 N-烷基氨基甲酸乙烯酯和聚乙烯基烷基脲是结构式(I)所示的无规共聚物:

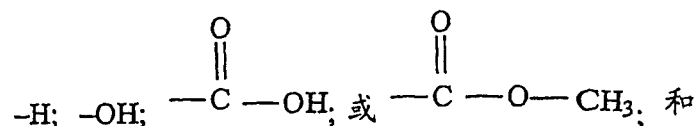


其中: 选择 a 和 b 以提供要求的剥离性和其它要求的性质, 条件是 $a \neq 0$;

E 各自是



g 各自是



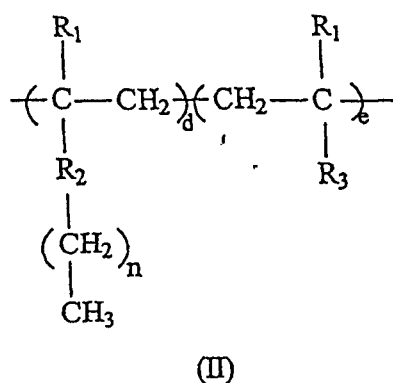
n 是 11 到 21; 优选 $n=17$ 。

聚 N-烷基氨基甲酸乙烯酯如美国专利 2532011(Dalquist 等)中所述, 其内容在此参考引用。聚 N-烷基氨基甲酸乙烯酯的代表性实例包括聚十八烷基氨基甲酸乙烯酯, 从 Anderson Development Co. (Adrian, MI) 以商品名“ESCOAT P20”

和从 Mayzo Inc. (Norcross, GA) 以商品名 “MAYZO 95H” 购得。通常，聚十八烷基氨基甲酸乙烯酯剥离材料具有约 50,000 到 300,000 克/摩尔的分子量。聚乙烯基烷基脲剥离材料包括从 Mayzo Inc. 购得的商品名为 “MAYZO RA-60R” 的聚乙烯亚胺烷基脲。

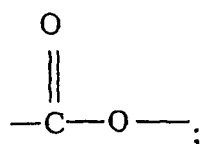
聚烷基氨基甲酸乙烯酯剥离材料和聚乙烯基烷基脲剥离材料提供碱官能团(比如氨基甲酸酯或脲)，适合于用相容化方法中与含有酸官能团的烯烃基聚合物配对。适用与聚烷基氨基甲酸乙烯酯剥离材料一起使用的一种烯烃基聚合物是乙烯/丙烯酸共聚物。

聚(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物剥离材料通常是指包括至少一种高级烷(甲基)丙烯酸酯和至少一种酸单体或一种碱单体的共聚物。比如，可以通过丙烯酸十八烷基酯和丙烯酸的自由基共聚反应制备聚丙烯酸烷基酯剥离材料。剥离材料中的丙烯酸为与烯烃基聚合物的相容化提供酸官能团。聚(甲基)丙烯酸烷基酯如通式(II)所示：

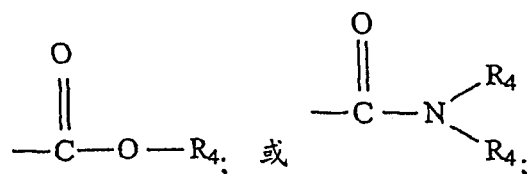


其中：R₁各自是-H 或-CH₃；

R₂ 是



R₃各自是烷基；芳基；-OH；-H；-CN；



其中：R₄各自是-H 或烷基；

n 是 11 到 21；优选 n=17；和

硅氧烷-丙烯酸酯嵌段共聚物如美国专利 4728571(Clemens 等), 5229179(Kumar 等)和 5154962(Mertens 等)中所述, 其内容在此参考引用。

本发明剥离组合物中的有效量聚合剥离材料能产生要求的剥离力。要求的剥离力通常取决于要使用的剥离层的应用。比如, 适用于剥离制品中剥离层的剥离组合物通常包括浓度大于用于粘合制品剥离层的剥离组合物的聚合剥离材料。如果剥离组合物中的聚合剥离材料含量太低, 则剥离层无法表现出有用的足够的低剥离力。如果聚合剥离材料含量太高, 则粘合剂就会太轻易地从剥离层上剥离。另外, 具有高浓度剥离材料的剥离层成本可能在成本上是不允许的。考虑到以上因素, 聚合剥离材料通常约占剥离组合物的 1 到 30 重量%, 更典型是约占剥离组合物的 2 到 10 重量%, 最典型是约占剥离组合物的 2 到 5 重量%。在某些情况下, 这些范围之外的含量也可能是适用的。

剥离层的厚度可以在很宽范围内变化。通常, 优选剥离层尽可能薄, 以使成本最低。通常还优选该剥离层是一连续层, 完全覆盖它粘合的基片。这样, 就能在整个表面上更均匀地从剥离层表面上剥离。通常, 用吹塑薄膜方法挤出的剥离层厚度是约 2.5 微米或以下。如果剥离层在挤出之后取向, 则剥离层的最终厚度可能是约 0.1 微米或以下。

稀释剂聚合物:

本发明的剥离组合物任选地包括一种稀释剂聚合物。存在时, 稀释剂聚合物通常替代了部分烯烃基聚合物, 以提供在制造成本方面更经济, 和/或可能具有具有一种或多种提高的性能的剥离组合物。适用的稀释剂聚合物包括, 比如聚烯烃或聚烯烃共聚物。通常该剥离组合物中稀释剂聚合物的含量是约 40 到 98 重量%。稀释聚合物的实例是 Exxon Mobil Chemicals 出售的商品名为“LD 129”的低密度聚乙烯树脂。

粘结层:

本发明的剥离制品和粘合制品任选地包括粘结层。可以用粘结层提高剥离层与基片之间的粘合性。本领域技术人员能够根据与粘结层相互粘合的两层的组成选择合适的粘结层组合物。通用的粘结层材料是由 DuPont Chemical Company 出售的商品名为“BYNEL 1124”的酸改性乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。其它粘结层组合物可以从 DuPont Chemical Company 购得。

基片：

本发明的剥离组合物可以在包括片基片，例如纤维或成形体的剥离制品和粘合制品中作为剥离层。一种优选的基片是用于如胶带(比如，管道胶带，包装胶带和医用胶带)，标签，绷带等粘合剂涂布制品(比如压敏粘合剂涂布制品)。本发明的剥离组合物可以涂布于合适的柔性或非柔性基片材料至少一个主表面的至少一部分上(优选是整个主表面)。

柔性基片材料的代表性实例是纸，金属箔，聚合物(比如膜状或片状)比如聚乙烯的均聚物，共聚物和三元共聚物，聚丙烯(包括双轴取向聚丙烯)，聚丁烯，聚酰胺，聚氯乙烯，聚碳酸酯，聚四氟乙烯，聚酯(比如聚对苯二甲酸乙二醇酯)，乙酸纤维素；织造材料(比如由合成纤维，或棉等天然材料或其混合物的纱线制成的织造织物)；非织造材料，比如非织造织物(比如合成或天然纤维或其混合物的气流铺置网状物)等类似物。箔状或片状非柔性基片的代表性实例包括如铝和不锈钢之类金属，玻璃和陶瓷材料。任选地使用底漆或粘结层，以有助于剥离组合物对基片的粘合性。任选地该基片是取向的，比如双轴取向的。

制备含有本发明剥离组合物的制品时，基片选自各种能作剥离组合物的支承层的材料。比如，剥离组合物与基片共挤出时，基片通常含有能热加工的聚合物，比如热塑性聚合物。其代表性实例包括聚烯烃(比如聚乙烯，聚丙烯，聚丁烯等)；聚酰胺(比如尼龙)；聚苯乙烯；聚酯和共聚聚酯；聚氯乙烯；聚乙烯乙酸乙烯酯；共聚物(比如乙烯/丙烯共聚物，乙烯/丁烯共聚物，乙烯/己烯共聚物，乙烯/辛烯共聚物，丙烯/丁烯共聚物和橡胶嵌段共聚物)；聚甲基丙烯酸甲酯；及其混合物与共聚物。优选的基片材料包括聚丙烯，聚乙烯及其共聚物或混合物。

将本发明的剥离组合物挤出涂布在预先存在的基片上时，该基片选自与上述相同的各种热塑性材料。另外，基片可以选自非热塑性聚合物，金属，布，非织造织物，聚合泡沫材料，陶瓷，纸，箔，上述材料的层压材料，等物。

粘合剂：

适用于本发明粘合制品的压敏粘合剂包括基于天然橡胶，合成橡胶，苯乙烯嵌段共聚物，聚乙烯基醚，丙烯酸类物质，聚- α -烯烃，硅氧烷，氨基甲酸酯或脲的材料。

使用的天然橡胶压敏粘合剂通常含有塑炼天然橡胶，每 100 份天然橡胶含有 25 到 300 份的一种或多种增粘树脂，和通常 0.5 到 2.0 份的一种或多种抗氧化剂。天然橡胶可以分成从浅色绉片胶到颜色更深的棱纹烟胶的各种等级，比如包括 CV-60 和 SMR-5，前者是一种粘度受控的橡胶等级，后者是一种棱纹烟胶橡胶等级。

用于天然橡胶的增粘树脂通常包括但并不限于木松香及其氢化衍生物；各种软化点的萜烯树脂，和石油基树脂，比如从 Exxon 获得的“ESCOREZ 1300”系列 C5 脂肪族烯烃衍生树脂，和从 Hercules, Inc. 获得的“PICCOLYTE S”系列聚萜烯。使用抗氧化剂抑制对天然橡胶的氧化作用，这种氧化作用会导致损失天然橡胶粘合剂的粘结强度。适用的抗氧化剂包括但并不限于胺，比如 N-N'-二-β-萘基-1,4-苯二胺，以“AGERITE D”购得；酚类物质，比如 2,5-二-(叔-戊基)氢醌，可从 Monsanto Chemical Co. 获得的“SANTOVAR A”；四[亚甲基 3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯]甲烷，可从 Ciba-Geigy Corp. 获得的“IRGANOX 1010”；和 2-2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)，可以 Antioxidant 2246 购得；和二硫代氨基甲酸盐，比如二硫代二丁基氨基甲酸锌。为了达到特殊目的，可以向天然橡胶粘合剂中添加其它物质，包括增塑剂，颜料和部分硫化压敏粘合剂的固化剂。

另一种可用的压敏粘合剂是含有合成橡胶的材料。这些粘合剂通常是橡胶状的弹性体，是自粘性的或者没有粘性并需要增粘剂。

自粘性的合成橡胶压敏粘合剂包括，比如丁基橡胶，异丁烯与 3%以下的异戊二烯的共聚物，聚异丁烯，异戊二烯均聚物，聚丁二烯，比如“TAKTENE 220 BAYER”或苯乙烯/丁二烯橡胶。丁基橡胶压敏粘合剂通常含有二丁基二硫代氨基甲酸锌之类抗氧化剂。聚异丁烯压敏粘合剂通常不含有抗氧化剂。合成橡胶压敏粘合剂通常需要增粘剂，一般也更容易进行熔融加工。它们包括聚丁二烯或苯乙烯/丁二烯橡胶，相对于每 100 份橡胶为 10 到 200 份的增粘剂，和 0.5 到 2.0 份的抗氧化剂，比如“IRGANOX 1010”。一种合成橡胶的实例是“AMERIPOL 1011A”，这是从 BF Goodrich 获得的苯乙烯/丁二烯橡胶。有用的增粘剂包括松香衍生物，比如“FORAL 85”，这是从 Hercules, Inc. 获得的稳定松香酯，从 Tenneco 获得的“SNOWTACK”系列松香，和从 Sylvachem 获得的“AQUATAC”系列松浆油松香；和合成烃树脂，比如“PICCOLYTE A”系列，从 Hercules, Inc. 获得的聚萜烯，“ESCOREZ 1300”系列 C₅脂肪族烯烃衍生树脂，“ESCOREZ

2000”系列 C₉ 芳香族/脂肪族烯烃衍生树脂，和聚芳香族 C₉ 树脂，比如从 Hercules, Inc. 获得的“PICCO 5000”系列芳香烃树脂。还可以为了达到特殊目的而添加其它物质，包括氢化丁基橡胶，颜料，增塑剂，液体橡胶，比如从 Exxon 获得的“VISTANEX LMMH”聚异丁烯液体橡胶，和部分硫化粘合剂的固化剂。

苯乙烯嵌段共聚物压敏粘合剂通常包括 A-B 或 A-B-A 型弹性体，其中 A 表示热塑性聚苯乙烯嵌段，B 表示橡胶状聚异戊二烯，聚丁二烯或聚(乙烯/丁烯)嵌段，以及树脂。可用于嵌段共聚物压敏粘合剂的各种嵌段共聚物实例包括线型，径向型，星型和递交型苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物，比如从 Shell Chemical Co. 获得的“KRATON D1107P”，和从 EniChem Elastomers Americas, Inc. 获得的“EUROPRENE SOL TE 9110”；线型苯乙烯-(乙烯-丁烯)嵌段共聚物，比如从 Shell Chemical Co. 获得的“KRATON G1657”；线型苯乙烯-(乙烯-丙烯)嵌段共聚物，比如从 Shell Chemical Co. 获得的“KRATON G1750X”；和线型，径向型与星型的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，比如从 Shell Chemical Co. 获得的“KRATON D 1118X”，和从 EniChem Elastomers Americas, Inc. 获得的“EUROPRENE SOL TE 6205”。聚苯乙烯嵌段会形成球形，圆柱体或板状微区，使嵌段共聚物压敏粘合剂具有两相结构。与橡胶有关的树脂通常会在压敏粘合剂中产生粘性。橡胶相有关的树脂的实例包括脂肪族烯烃衍生树脂，比如从 Goodyear 获得的“ESCOREZ 1300”系列和“WINGTACK”系列；松香酯，比如从 Hercules, Inc. 获得的“FORAL”系列和“STAYBELITE” Ester 10；氢化烃，比如从 Exxon 获得的“ESCOREZ 5000”系列；聚萘烯，比如“PICCOLYTE A”系列；和石油或松脂(terpentine)衍生的萘烯酚树脂，比如从 Hercules, Inc. 获得的“PICCOFYN A100”。与热塑性相有关的树脂会使压敏粘合剂硬化。热塑性相有关的树脂包括聚芳塑料，比如从 Hercules, Inc. 获得的“PICCO 6000”系列芳香烃树脂；香豆酮-茛树脂，比如从 Neville 获得的“CUMAR”系列；和其它煤焦油或石油衍生的高溶解度参数树脂，其软化点高于约 85℃，比如从 Amoco 获得的“AMOCO 18”系列 α -甲基苯乙烯树脂，从 Hercules, Inc. 获得的“PICCOVAR 130”烷基芳香族聚茛树脂，以及从 Hercules 获得的“PICCOTEX”系列 α -甲基苯乙烯/乙烯基甲苯树脂。可以为了特殊目的而添加其它物质，包括橡胶相增塑烃油，比如从 Lydondell Petrochemical Co. 获得的“TUFFLO 6056”，从 Chevron 获得的 Polybutene-8，从 Witco 获得的“KAYDOL”，和从

Shell Chemical Co. 获得的“SHELLFLEX 371”；颜料；抗氧化剂，比如从 Ciba-Geigy Corp. 获得的“IRGANOX 1010”和“IRGANOX 1076”，从 Uniroyal Chemical Co. 获得的“BUTAZATE”，从 American Cyanamid 获得的“CYANOX LDTP”，和从 Monsanto Co. 获得的“BUTASAN”；抗臭氧剂，比如“NBC”，从 DuPont 获得的二丁基二硫代氨基甲酸镍；液体橡胶，比如“VISTANEX LMMH”聚异丁烯橡胶；和紫外光抑制剂，比如从 Ciba-Geigy Corp. 获得的“IRGANOX 1010”和“TINUVIN P”。

聚乙烯基醚压敏粘合剂通常是乙烯基甲基醚，乙烯基乙基醚或乙烯基异丁基醚均聚物的共混料，或者乙烯基均聚物和乙烯基醚与丙烯酸酯共聚物的共混料，以获得要求的压敏特性。根据聚合度的不同，均聚物可以是粘性油，粘性软树脂或橡胶状物质。作为聚乙烯基醚粘合剂原料的聚乙烯基醚包括基于以下物质的聚合物：乙烯基甲基醚，比如从 BASF 获得的“LUTANOL M 40”，和从 ISP Technologies, Inc. 获得的“GANTREZ M 574”和“GANTREZ 555”；乙烯基乙基醚，比如“LUTANOL A 25”，“LUTANOL A 50”和“LUTANOL A 100”；乙烯基异丁基醚，比如“LUTANOL I30”，“LUTANOL I60”，“LUTANOL IC”，“LUTANOL I60D”和“LUTANOL I 65D”；甲基丙烯酸酯/乙烯基异丁基醚/丙烯酸，比如从 BASF 获得的“ACRONAL 550 D”。可用于稳定聚乙烯基醚压敏粘合剂的抗氧化剂包括，比如从 Shell 获得的“IONOX 30”，从 Ciba-Geigy 获得的“IRGANOX 1010”和从 Bayer Leverkusen 获得的抗氧化剂“ZKF”。可以为了达到特殊目的添加其它物质，如 BASF 文献中所述，包括增粘剂，增塑剂和颜料。

丙烯酸压敏粘合剂通常具有约-20℃或以下的玻璃化转变温度，可以含有 100 到 80 重量%的 C₃-C₁₂烷基酯组分，比如丙烯酸异辛酯，丙烯酸 2-乙基-己基酯和丙烯酸正丁酯，以及 0 到 20 重量%的极性组分，比如丙烯酸，甲基丙烯酸，乙烯乙酸乙烯酯，N-乙烯基吡咯烷酮和苯乙烯大分子单体。优选该丙烯酸压敏粘合剂含有 0 到 20 重量%的丙烯酸和 100 到 80 重量%的丙烯酸异辛基酯。该丙烯酸压敏粘合剂可以是自粘性或增粘的。可用于丙烯酸类物质的增粘剂是松香酯，比如从 Hercules, Inc. 获得的“FORAL 85”，芳香族树脂，比如从 Hercules, Inc. 获得的“PICCOTEX LC-55WK”，脂肪族树脂，比如从 Hercules, Inc. 获得的“PICCOTAC 95”，和萜烯树脂，比如 α-蒎烯和 β-蒎烯，从 Arizona Chemical Co. 获得的“PICCOLYTE A-115”和“ZONAREZ B-100”。可以为了达到特殊目

的添加其它物质，包括氢化丁基橡胶，颜料和部分硫化该粘合剂的固化剂。

聚 α -烯烃压敏粘合剂，也称为聚(1-链烯)压敏粘合剂，通常含有基本未交联或未交联的聚合物，其可能具有接枝的可辐射活化的官能团，如美国专利 5209971(Babu 等)中所述，该专利在此参考引用。该聚 α -烯烃聚合物可以是自粘性的和/或包括一种或多种增粘材料。如果是未交联的，则该聚合物的特性粘度通常在约 0.7 和 5.0 dL/g 之间，按 ASTM D 2857-93 测量，“聚合物稀溶液粘度标准操作”。另外，该聚合物通常主要是无定形的。有用的聚 α -烯烃聚合物包括，比如 C_3 - C_{18} 聚(1-链烯)聚合物，优选是 C_5 - C_{12} 的 α -烯烃的聚合物，以及它们与 C_3 的共聚物，更优选是 C_6 - C_8 的聚合物，以及它们与 C_3 的共聚物。增粘材料通常是能混溶于聚 α -烯烃聚合物中的树脂。根据特殊应用，每 100 重量份聚 α -烯烃聚合物中增粘树脂的总量是 0 到 150 重量份之间。有用的增粘树脂包括通过聚合 C_5 到 C_9 不饱和烃单体，聚萘烯，合成聚萘烯等而制得的树脂。这些基于 C_5 烯烃部分的市售树脂实例是从 Goodyear Tire and Rubber Co. 获得的“WINGTACK 95”和“WINGTACK 15”增粘树脂。其它烃树脂包括从 Hercules Chemical Co. 获得的“REGALREZ 1078”和“REGALREZ 1126”，以及从 Arakawa Chemical Co. 获得的“ARKON P115”。可以为了特殊目的而添加其它物质，包括抗氧化剂，填料，颜料和可辐射活化的交联剂。

硅氧烷压敏粘合剂包括两种主要组分，聚合物或树胶，和增粘树脂。该聚合物通常是一种高分子量聚二甲基硅氧烷或聚二甲基二苯基硅氧烷，其中聚合链的末端含有残余的硅烷醇官能团(SiOH)，或者是含有二聚有机硅氧烷软嵌段和脲端接硬嵌段的嵌段共聚物。增粘树脂通常是一种三维硅酸酯结构，末端由三甲基甲硅烷氧基(OSiMe₃)封端，还含有一些残余的硅烷醇官能团。增粘树脂的实例包括从 Electric Co., Silicone Resins Division, Waterford, N.Y. 获得的 SR 545，和从 Shin-Etsu Silicones of America, Inc., Torrance, Calif. 获得的 MQD-32-2。典型的硅氧烷压敏粘合剂制造方法如美国专利 2736721(Dexter)中所述。硅氧烷脲嵌段共聚物压敏粘合剂的制造方法如美国专利 5214119(Leir 等)中所述。可以为了特殊目的而添加其它物质，包括颜料，增塑剂和填料。每 100 份硅氧烷压敏粘合剂中的填料用量通常是 0 到 10 份。可用填料的实例包括氧化锌，二氧化硅，碳黑，颜料，金属粉末和碳酸钙。

可用于本发明的聚氨酯和聚脲压敏粘合剂包括，比如公开在 WO 00/75210(Kinning 等)，以及美国专利 3718712(Tushaus)；3437622(Dahl)；

和 5591820(Kydonieus 等)中的物质。

可用于本发明粘合制品的粘合组合物是可以挤出的，可以与本发明的剥离组合物共挤出，任选与基片共挤出，形成粘合制品，比如粘合带。

任选组分：

在某些实例中，在本发明的剥离制品或粘合制品中包含一种或多种填料和/或着色剂或增白剂是有利的。比如，可以使用填料，比如 CaCO_3 ，云母，滑石， TiO_2 等，使该制品具有不透明性，耐热性和其它所需性质。一种优选的增白剂是 2,5-噻吩二基双(5-叔丁基-1,3-苯并噁唑)，可以从 Ciba Chemicals, Tarrytown, NY 以商品名“UVITEX OB”购得。增白剂可以用作确定剥离制品或粘合制品中剥离层覆盖率的指示。比如，在紫外光下观察时，剥离涂层荧光物质中的增白剂能使观察者用肉眼确定剥离层是否完全覆盖基片。适用的增白剂在挤出温度或以上温度条件下是稳定的，不会在挤出时发生化学分解或者降解。

实施例

这些实施例只是说明性的，并非用来限制所附权利要求书的范围。除非另有说明，否则实施例和说明书其余部分中的所有份数，百分比和比例等都是以重量计。

缩写表

BYNEL 1124	一种酸改性的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，从 DuPont Chemical Co.; Wilmington, DE 购得
ESCOAT P20	从 Anderson Development Company Adrian, MI 购得的聚十八烷基氨基甲酸乙烯酯剥离树脂
LDPE	从 Exxon Chemical, Houston, TX 购得的灰色 LD 129.24 低密度聚乙烯
PE 树脂	与上述 LDPE 相同，但无灰色颜料
聚丙烯膜	由 Polypropylene 3445 制备的膜
PRIMACOR 3440	乙烯/丙烯酸共聚物，含有约 9%的丙烯酸，熔体流动指数为 10，从 Dow Chemical, Midland, MI 购得

PRIMACOR 3460	乙烯/丙烯酸共聚物, 含有约 9%的丙烯酸, 熔体流动指数为 20, 从 Dow Chemical, Midland, MI 购得
测试胶带 1	从 3M Company, St.Paul, MN 购得的 375 Box Sealing Tape
测试胶带 2	从 3M Company, St.Paul, MN 购得的 SCOTCH SATIN Tape
测试胶带 3	从 3M Company, St.Paul, Mn 购得的 SCOTCH 141 Mailing Tape
UVITEX OB	增白剂, 从 Ciba Speciality Chemicals; Tarrytown, NY 购得
MAYZO 95H	十八烷基氨基甲酸乙烯酯剥离树脂, 从 Mayzo Company, Norcross, GA 购得
ELVAX 3185	一种乙烯/乙酸乙烯酯共聚物, 从 DuPont Chemical Co.; Wilmington, DE 购得
Polypropylene 3445	从 Exxon Chemicals Houston, TX 购得的聚丙烯

测试方法

剥离力和再粘合测试

剥离粘合性测试与 ASTM D 3330-90 中所述方法类似, 区别在于用玻璃基片代替不锈钢基片。用双面涂层的粘合带(从 Minnesota Mining & Manufacturing Co.; St.Paul, MN 以商品名 STA 305 购得)将薄膜(背衬层)的非剥离面固定在玻璃板上, 制备用于剥离测试的样品。用 2 千克硬质橡胶辊筒滚压 2 遍, 将 2.54 厘米宽的测试胶带粘贴在剥离层上。

立刻剥离胶带(初始剥离)或使其在室温或 49℃(热老化)保留 1 周后再剥离, 确定每个胶带的剥离粘合性值。用 IMASS 滑移/剥离测试机(3M90 型, 从 Instrumentors Inc., Strongsville, OH 购得), 以 180° 的剥离角度和 2.3 米/分(90 英寸/分)的剥离速率测量剥离力。

将从剥离表面上剥离的胶带滚压在干净的玻璃板上, 测量再粘合值。然后在 IMASS 滑移/剥离测试机(3M90 型, 从 Instrumentors Inc., Strongsville, OH 购得)上, 以 180° 的剥离角度和 2.3 米/分(90 英寸/分)的剥离速率剥离再粘合样品。

测量没有事先粘合过的测试胶带样品在干净玻璃板上的剥离粘合性, 以此作为对照粘合值。再粘合性以对照粘合值的百分比表示。

退卷测试

退卷测试与 PSTC-8 或 ASTM D3811 中所述方法非常类似，区别在于报出的是平均退卷力而非最大值。将 50.8 毫米宽的卷材装在恒速拉伸机(Instron 型号 5544, Instron Corporation, 100 Royal Street, Canton, MA)上固定的退卷夹具上。对每个卷材进行两次连续退卷测量。对每个剥离层结构评价两个胶带卷材。因此，报出的值是四次测量的平均值。在为时 1 周的 49℃ 热老化之前和之后，以 0.3 米/分(12 英寸/分)的退卷速率测量胶带卷材的退卷力。

180° 剥离粘合性

该剥离粘合性测试与 ASTM D 3330-90 中所述方法类似。将粘合带切割成 1.27 厘米×15 厘米的条带。然后用 2 千克辊筒在该条带上滚压一遍，将每条带粘贴在不锈钢基片上。将粘合组件在室温下保留约 1 分钟，用 IMASS 滑移/剥离测试机(3M90 型，从 Instrumentors Inc., Strongsville, OH 购得)以 0.30 米/分(12 英寸/分)的速率和 5 秒数据采集时间测量 180° 剥离粘合性。测试两个样品；报出的剥离粘合性值是每两个样品的剥离粘合性平均值。

实施例 1-2

步骤 1：制备剥离共混料：

干混 90 份 PRIMACOR 3460 和 10 份 ESCOAT P20(预先与 0.05 重量%的 UVITEX OB 混合)，形成剥离材料。

步骤 2：制备剥离涂层膜：

在 170-200℃ 的温度下，将步骤 1 制备的来自于单螺杆挤出机的剥离材料和通过单螺杆挤出机加工的粘结层(用于实施例 1 的 BYNEL 1124，和用于实施例 2 的 PRIMACOR 3460)共挤出在沿长度取向的聚丙烯膜上，制备三层剥离膜背衬。这样形成的膜是沿宽度取向的。剥离材料层和粘结层的汇总如表 1 所示。

在采用这种方法制得的膜上，按照上述测试方法对测试胶带 1 和 2 进行剥离力测试。结果如表 2 所示。

实施例 3

步骤 1：制备剥离混共料

干混 90 份 PRIMACOR 3440 和 10 份 ESCOAT P20(预先与 0.05 重量%的 UVITEX

OB 混合), 形成剥离材料。

步骤 2: 制备剥离涂层膜:

与实施例 1-2 相同, 区别在于用 PRIMACOR 3440 代替 PRIMACOR 3460 作为粘结层。剥离材料层和粘结层的汇总如表 1 所示。

在这种方法制备的膜上, 按照上述方法对测试胶带 1 和 2 进行剥离力测试。结果如表 2 所示。

对比例 C1

按实施例 1-3 制备 3 层结构, 区别在于只用 ESCOATP20 作为剥离材料。粘结层是 BYNEL1124。剥离材料层和粘结层的汇总如表 1 所示。

在用这种方法制得的膜上, 用上述测试方法对测试胶带 1 和 2 进行剥离力测试。结果示于表 2。

实施例 4

步骤 1: 制备剥离共混料:

以 7.7 千克/小时 (17 磅/小时) 的速率, 将 PRIMACOR 3460 加入至长径比为 27: 1 的 30-毫米直径反向旋转双螺杆挤出机 (MP2030TC 型, 从 APV Chemical Machinery Inc.; Saginaw, MI) 的加料区。该挤出机具有通过前四个区的双头全啮合螺杆和通过剩余区的单头全啮合螺杆。螺杆旋转速率是 150 转/分。将 ESCOAT P20 与 0.05 重量%的 UVITEX OB 预先混合, 以 0.90 千克/小时 (2 磅/小时) 的速率加入第一区, 形成 10 重量%的 ESCOAT P20。所有区的温度分布设定为 175°C。将制得的混合聚合物线料挤出成 3 毫米直径的线料, 在冰水浴中骤冷, 造粒并收集。

步骤 2: 制备剥离涂层膜:

在没有粘结层的情况下, 用单螺杆挤出机将步骤 1 中制备的剥离材料挤出在聚丙烯膜上, 制得两层剥离膜背衬。这样形成的膜同时是双轴取向的。剥离材料层的汇总如表 1 所示。

在由这种方法制备的膜上, 按照上述方法对测试胶带 1 和 2 进行剥离力测试。结果如表 2 所示。

实施例 5

步骤 1: 制备剥离共混料:

以 7.7 千克/小时(17 磅/小时)的速率, 将 PRIMACOR 3440 加入长径比为 27: 1 的 30 毫米直径反向旋转双螺杆挤出机(MP2030TC 型, 从 APV Chemical Machinery Inc.; Saginaw, MI 获得)的加料区中。该挤出机具有通过前四个区的双头全啮合螺杆和通过剩余区的单头全啮合螺杆。螺杆转速是 150 转/分。将 ESCOAT P20 与 0.05 重量%的 UVITEX OB 预先混合, 以 1.81 千克/小时(4 磅/小时)的速率加入第一区中, 形成 20 重量%的 ESCOAT P20。所有区的温度分布设定为 175℃。将制得的混合聚合物线料挤出成 3 毫米直径的线料, 在冰水浴中骤冷, 造粒并收集。

步骤 2: 制备剥离涂层膜:

将步骤 1 制备的来自于单螺杆挤出机的剥离材料和通过单螺杆挤出机加工的 PRIMACOR 3440 粘结层共挤出在聚丙烯膜上, 制得三层剥离膜背衬。这样形成的膜同时是双轴取向的。剥离材料层和粘结层的汇总如表 1 所示。

在这种方法制备的膜上, 按照上述方法对测试胶带 1 和 2 进行剥离力测试。结果如表 2 所示。

实施例 6-7

步骤 1: 制备剥离共混料:

按照实施例 5 中所述相同步骤, 用 MAYZO 95H 代替 ESCOAT P20, 所用 UVITEX OB 是 0.1 重量%, 试剂比例如表 1 所示。

步骤 2: 制备剥离涂层膜:

按照实施例 5 中所述相同步骤, 制备 3 层剥离背衬。

在这种方法制备的膜上, 按照上述方法对测试胶带 1 和 2 进行剥离力测试。结果如表 2 所示。用测试胶带 3 进行另外的剥离力测试, 这些数据如表 3 所示。

对比例 C2-C3

步骤 1: 制备剥离共混料:

按照实施例 5 中所述相同步骤, 用 Polypropylene 3445 或 ELVAX 3185 代替 PRIMACOR 3440, 试剂比例如表 1 所示。

步骤 2: 制备剥离涂层膜:

按照实施例 5 中所述相同步骤, 制备 3 层剥离背衬。

在这种方法制备的膜上,按照上述方法对测试胶带 1 和 2 进行剥离力测试。结果如表 2 所示。用测试胶带 3 进行另外的剥离力测试,这些结果如表 3 所示。

表 1

实施例	剥离材料说明	粘结层
1	90/10 PRIMACOR 3460/ESCOAT P20	BYNEL 1124
2	90/10 PRIMACOR 3460/ESCOAT P20	PRIMACOR 3460
3	90/10 PRIMACOR 3440/ESCOAT P20	PRIMACOR 3440
C1	ESCOAT P20	BYNEL 1124
4	90/10 PRIMACOR 3460/ESCOAT P20	无
5	80/20 PRIMACOR 3440/ESCOAT P20	PRIMACOR 3440
6	90/10 PRIMACOR 3440/MAYZO 95H	PRIMACOR 3440
7	95/5 PRIMACOR 3440/MAYZO 95H	PRIMACOR 3440
C2	96/4 Polypropylene 3445/ESCOAT P20	PRIMACOR 3440
C3	90/10 ELVAX 3185/ESCOAT P20	PRIMACOR 3440

表 2

实施例	测试胶带 1 室温 1 周后剥离 力牛/分米 (再粘合性%)	测试胶带 1 49℃1 周后剥离 力牛/分米 (再粘合性%)	测试胶带 2 室温 1 周后剥离 力牛/分米 (再粘合性%)	测试胶带 2 49℃1 周后剥离 力牛/分米 (再粘合性%)
1	1.3(102)	1.8(99)	6.6(112)	8.0(106)
2	1.9(98)	3.0(103)	10.0(96)	10.8(93)
3	1.8(104)	2.3(100)	7.5(108)	8.6(98)
C1	4.8(90)	9.2(84)	8.4(83)	7.9(90)
4	1.8(101)	2.5(98)	7.1(95)	7.4(87)
5	1.8(99)	1.1(111)	7.4(107)	7.0(111)
6	2.1(98)	3.4(99)	7.8(91)	9.7(89)
7	2.3(96)	8.3(94)	9.7(84)	13.0(83)
C2	56.3(75)	63.8(71)	26.4(91)	28.6(97)
C3	15.4(82)	13.2(84)	14.4(77)	14.1(84)

表 3

实施例	测试胶带 3 室温 1 周后剥离力 牛/分米(再粘合性%)	测试胶带 3 49℃1 周后剥离力 牛/分米(再粘合性%)
6	3.2(97)	4.0(94)
7	4.3(94)	9.3(89)
C2	61.7(76)	60.1(52)
C3	35.4(74)	14.8(81)

实施例 8-13 和对比例 C4

使用三个单螺杆挤出机向三层环形口模加料,形成三层膜泡,在吹塑薄膜生产线上制备厚度为 63.5 微米(2.5 密耳)的剥离膜背衬。挤出机和口模中的熔融温度设定为 175℃。中间层和一个外层由 LDPE 组成,而另一个外层由 PRIMACOR 3460/ESCOAT P20 剥离材料共混料组成。剥离层的厚度在总膜厚的 5%和 10%之间变化。将实施例 1 步骤 1 中制备的 PRIMACOR 3460/ESCOAT P20 的 90/10 共混料与另外的 PRIMACOR 3460 树脂干混,送入提供剥离层的挤出机料斗中,获得如表 4 中所示的 ESCOAT P20 剥离组分比例。对于对比例 C4,只使用 PRIMACOR 3460 树脂。

表 4

实施例	剥离层组合物的 PRIMACOR 3460/ESCOAT P20 之比	剥离层厚度 (占总膜厚的百分比)
8	98/2	7.5
9	97/3	10
10	95/5	10
11	90/10	5
12	97/3	7.5
13	96/4	7.5
C4	100/0	7.5

实施例 14-16

用旋转杆口模涂布将 PSA 和纱布置于剥离膜上, PSA 涂布重量如表 5 所示, 制备实施例 9-11 的剥离膜背衬。PSA 是一种天然橡胶/树脂配制物, 由天然橡胶弹性体, 增粘剂, 抗氧化剂和填料组成。纱布由 100% 聚酯纤维构成, 为复丝结构, 各种纤维支数是 25×7 到 30×10 。按照上述方法进行退卷测试和 180° 剥离粘合性测试。结果如表 6 所示。

表 5

实施例	剥离膜背衬实施例号	PSA 涂布重量 (克/平方米)
14	9	128
15	10	140
16	11	193

表 6

实施例	退卷力(牛/分米)		对钢的 180° 剥离粘合性(牛/分米)	
	室温老化 1 周	49℃老化 1 周	室温老化 1 周	49℃老化 1 周
14	48	62	66	57
15	34	39	67	53
16	28	53	57	47

实施例 17-22

使用三个单螺杆挤出机向三层环形口模供料, 形成三层膜泡, 在吹塑薄膜生产线上制备厚度为 63.5 微米(2.5 密耳)的剥离膜背衬。挤出机和口模中的熔融温度设定为 175°C 。中间层和一个外层由 LDPE 组成, 而另一个外层由 PE 树脂/PRIMACOR 3460/ESCOAT P20 剥离材料共混料组成。剥离层的厚度是总膜厚的 7.5%。对于实施例 17, 将实施例 5 步骤 1 中制备的 PRIMACOR 3460/ESCOAT P20 的共 80/20 混料与 PE 树脂干混, 送入提供剥离层的挤出机料斗中, 获得如表 7 所示的组成比例。对于实施例 18-22, 将表 7 所示全部材料干混并送入料斗中。

表 7

实施例	剥离层组合物的 PE 树脂/PRIMACOR 3460/ESCOAT P20 之比	剥离层厚度 (总膜厚的百分比)
17	80/16/4	7.5
18	76/20/4	7.5
19	86/10/4	7.5
20	91/5/4	7.5
21	92/5/3	7.5
22	90/5/5	7.5

对比例 C5

按照与实施例 18-22 相同的步骤, 区别在于剥离层是 95 份 PE 树脂和 5 份 ESCOAT P20 的共混料, 不含 PRIMACOR 3460。无法对该组合物进行进一步的测试, 因为在制造薄膜过程中不能形成稳定的膜泡, 所以不能制得任何膜样品。在单螺杆挤出机可利用的混合下, 这种膜层的共混料组合物上有许多斑点, 而且是不均匀的, 这些缺陷对形成薄膜过程是毁灭性的。

实施例 23-30

按照实施例 14-16 中所述, 将实施例 12-13 和 17-22 中制备的剥离膜背衬切割成带条。按照上述测试方法进行退卷测试和 180° 剥离粘合性测试。结果如表 8 所示。

表 8

实 施 例	剥离膜 背衬实 施例号	退卷力 (牛/分米)		对钢的 180° 剥离粘合性 (牛/分米)	
		初始	49℃老化 1 周	初始	49℃老化 1 周
23	12	61.7	54.8	64.4	50.8
24	13	37.2	51.7	54.6	48.1
25	17	35.6	51.0	51.2	50.3
26	18	36.9	50.6	48.1	51.4
27	19	32.3	48.5	57.2	51.4
28	20	36.1	45.6	46.5	46.1
29	21	66.7	53.0	62.7	55.7
30	22	52.7	48.1	55.1	53.1

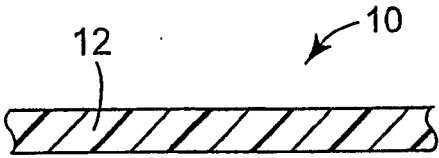


图 1

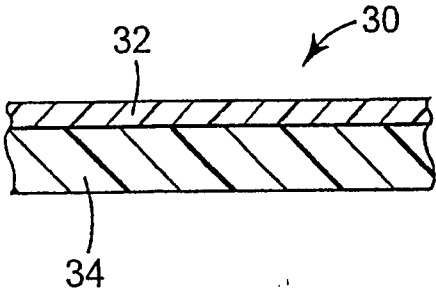


图 2

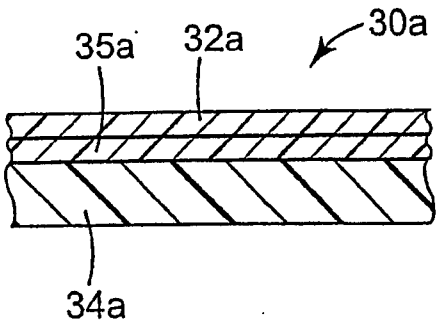


图 2a

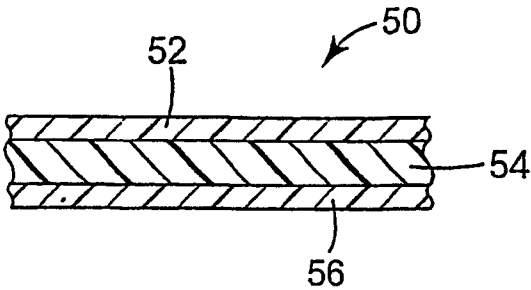


图 3

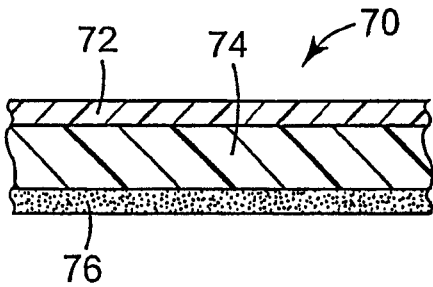


图 4

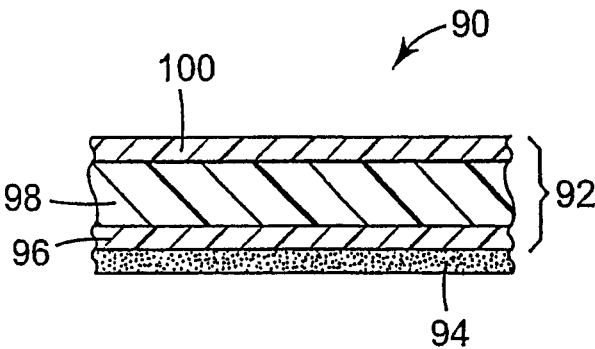


图 5

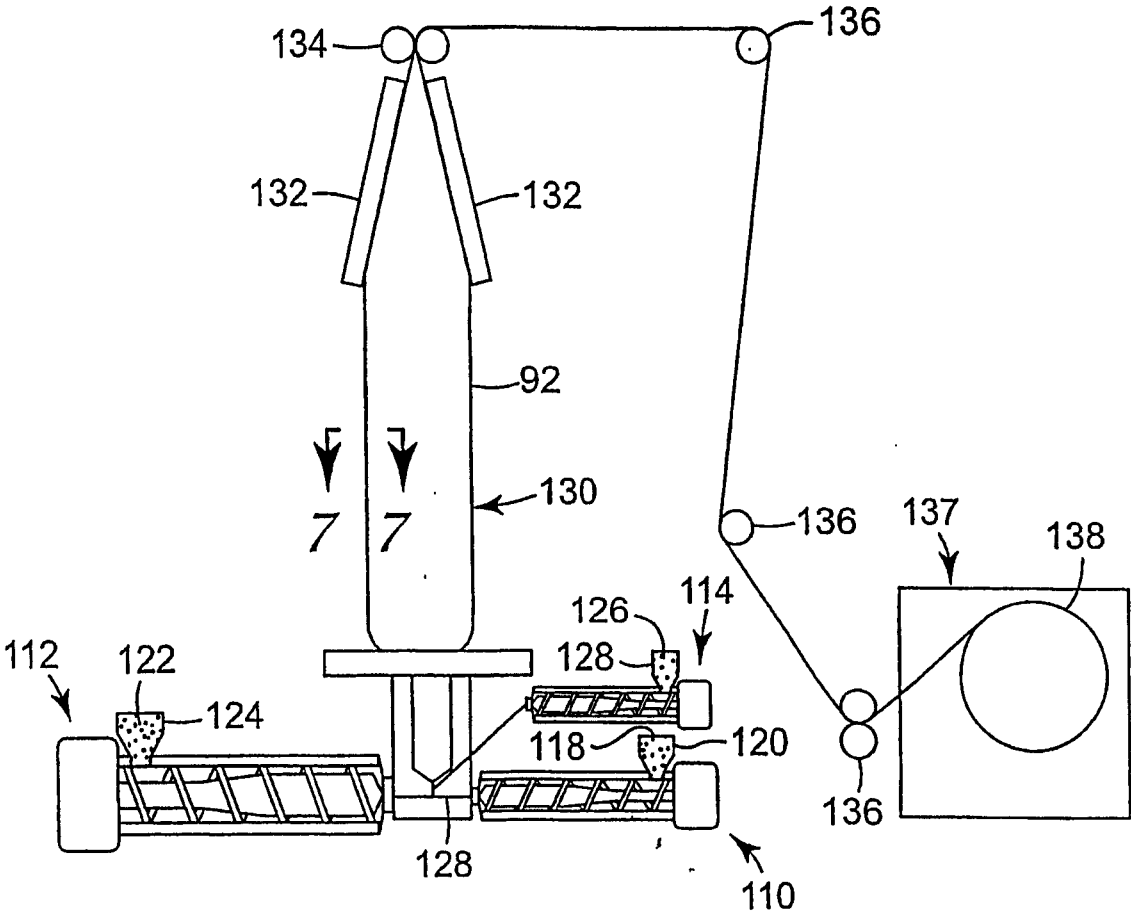


图 6

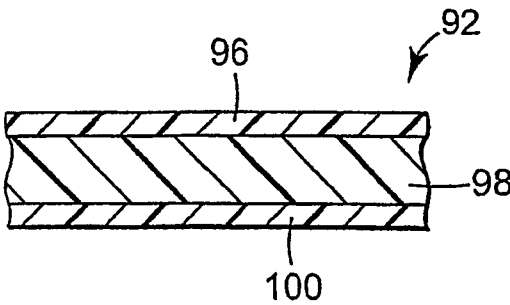


图 7