



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115305002 B

(45) 授权公告日 2023.06.27

(21) 申请号 202210859680.7

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

(22) 申请日 2014.12.16

责任公司 11219

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理人 郭国清 宫方斌

申请公布号 CN 115305002 A

(51) Int.CI.

(43) 申请公布日 2022.11.08

C09D 183/07 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09D 183/08 (2006.01)

61/916,466 2013.12.16 US

C09D 5/20 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

C09D 7/65 (2018.01)

201480068253.0 2014.12.16

C09J 7/40 (2018.01)

(73) 专利权人 3M创新有限公司

(56) 对比文件

地址 美国明尼苏达州

CN 102597118 A, 2012.07.18

(72) 发明人 D·卡瓦加尔 L·D·博德曼

JP 2003128925 A, 2003.05.08

D·J·金宁 M·D·德特曼

JP 2011219630 A, 2011.11.04

谢乔远 M·A·阿佩亚宁

JP H08176448 A, 1996.07.09

US 5302632 A, 1994.04.12

US 5356719 A, 1994.10.18

审查员 孟渊

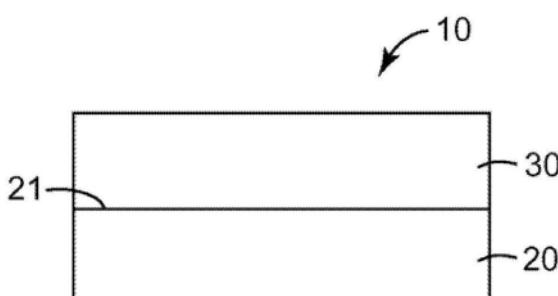
权利要求书2页 说明书23页 附图1页

(54) 发明名称

共混剥离材料

(57) 摘要

本发明涉及共混剥离材料。具体地，本发明描述了含有交联硅氧烷、交联氟代硅氧烷和非官能性氟代硅氧烷的共混剥离材料。本发明也描述了包括剥离衬件和粘合剂制品的制品以及制备此类共混剥离材料和结合所述共混剥离材料的制品的方法。



1. 一种组合物, 所述组合物包含下述物质的共混物:

- (a) 官能的非氟化硅氧烷聚合物;
- (b) 官能的氟代硅氧烷聚合物; 以及

(c) 非官能的氟代硅氧烷聚合物, 所述非官能的氟代硅氧烷聚合物既不具有烯键式不饱和基团也不具有Si-H基团, 或者与烯键式不饱和基团或Si-H基团反应的基团, 其中所述非官能的氟代硅氧烷聚合物包含一个或多个具有两个或更多个氟化碳原子的氟化基团;

其中所述官能的非氟化硅氧烷聚合物包含至少两个烯键式不饱和有机基团, 所述官能的氟代硅氧烷聚合物包含至少两个烯键式不饱和有机基团, 并且所述官能的氟代硅氧烷聚合物的乙烯基当量重量与所述官能的非氟化硅氧烷聚合物的乙烯基当量重量的比率为2至20。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中基于(a)和(b)的总重量, 所述共混物包含至少50重量%的所述官能的非氟化硅氧烷聚合物。

3. 根据权利要求1所述的组合物, 其中基于(a)和(b)的总重量, 所述共混物包含至少3重量%的所述官能的氟代硅氧烷聚合物。

4. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述官能的氟代硅氧烷聚合物包含具有两个或更多个氟化碳原子的氟化基团。

5. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述非官能的氟代硅氧烷聚合物的氟化基团包含氟化醚基团。

6. 根据权利要求1所述的组合物, 所述组合物还包含硅氧烷交联剂和氟代硅氧烷交联剂中的至少一种。

7. 一种固化剥离材料, 所述固化剥离材料包含根据前述权利要求中的任一项所述的组合物, 其中所述官能的非氟化硅氧烷聚合物和所述官能的氟代硅氧烷聚合物是交联的。

8. 一种组合物, 所述组合物包含下述物质的共混物:

(a) 基于(a)和(b)的总重量, 至少80重量%至不大于95重量%的包含至少两个烯键式不饱和基团的官能的非氟化硅氧烷聚合物;

(b) 基于(a)和(b)的总重量, 至少5重量%至不大于20重量%的包含至少两个烯键式不饱和基团的官能的氟代硅氧烷聚合物; 以及

(c) 基于100重量份的(a)和(b), 至少1重量份至不大于15重量份的非官能的氟代硅氧烷聚合物, 所述非官能的氟代硅氧烷聚合物既不具有烯键式不饱和基团也不具有Si-H基团, 或者与烯键式不饱和基团或Si-H基团反应的基团, 其中所述非官能的氟代硅氧烷聚合物包含一个或多个具有两个或更多个氟化碳原子的氟化基团;

其中所述官能的非氟化硅氧烷聚合物包含至少两个烯键式不饱和有机基团, 所述官能的氟代硅氧烷聚合物包含至少两个烯键式不饱和有机基团, 并且所述官能的氟代硅氧烷聚合物的乙烯基当量重量与所述官能的非氟化硅氧烷聚合物的乙烯基当量重量的比率为2至20。

9. 一种固化剥离材料, 所述固化剥离材料包含根据权利要求8所述的组合物, 其中所述官能的非氟化硅氧烷聚合物和所述官能的氟代硅氧烷聚合物是交联的。

10. 一种剥离衬件, 所述剥离衬件包括基材和粘结到所述基材的至少一个表面的至少一部分的根据权利要求9所述的固化剥离材料。

11. 一种粘合剂制品，所述粘合剂制品包括根据权利要求10所述的剥离衬件和与所述固化剥离材料的至少一个表面的至少一部分接触的硅氧烷粘合剂。

12. 根据权利要求11所述的粘合剂制品，其中所述硅氧烷粘合剂包含硅氧烷嵌段共聚物或电子束固化的硅氧烷粘合剂或过氧化物固化的硅氧烷粘合剂。

13. 根据权利要求11所述的粘合剂制品，其中所述硅氧烷粘合剂是硅氧烷聚脲粘合剂或聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺粘合剂。

14. 一种形成粘合剂制品的方法，所述方法包括：施加未固化的无溶剂硅氧烷粘合剂至剥离衬件，并固化所述硅氧烷粘合剂，并且其中所述剥离衬件包括基材和粘结到所述基材的至少一个表面的至少一部分的根据权利要求7所述的固化剥离材料。

15. 根据权利要求14所述的方法，其中所述未固化的硅氧烷粘合剂包含硅氧烷嵌段共聚物、电子束可固化硅氧烷粘合剂或过氧化物固化的硅氧烷粘合剂。

共混剥离材料

[0001] 本发明专利申请是国际申请号为PCT/US2014/070564,国际申请日为2014年12月16日,进入中国国家阶段的申请号为201480068253.0,发明名称为“共混剥离材料”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本公开涉及共混剥离材料。具体地,本公开涉及高性能的共混剥离材料。具体地,描述含有交联硅氧烷、交联氟代硅氧烷和非官能氟代硅氧烷的剥离材料。也描述了包括剥离衬件的制品和粘合剂制品。本公开也涉及制备此类共混剥离材料的方法和结合此类材料的制品。

发明内容

[0003] 简而言之,在一个方面,本公开提供了一种组合物,其包含下述物质的共混物:(a)官能性非氟化硅氧烷聚合物;(b)官能性氟代硅氧烷聚合物;以及(c)非官能性氟代硅氧烷聚合物。

[0004] 在一些实施方案中,基于(a)和(b)的总重量,共混物包含至少50重量%的官能性非氟化硅氧烷聚合物,例如,在一些实施方案中,基于(a)和(b)的总重量,共混物包含65重量%-至97重量%(例如80重量%至95重量%(包括端值))的官能性非氟化硅氧烷共聚物。在一些实施方案中,基于(a)和(b)的总重量,共混物包含至少3重量%(例如至少5重量%)的官能性氟代硅氧烷聚合物。例如,基于(a)和(b)的总重量,共混物常包含3重量%至35重量%(诸如4重量%至30重量%、5重量%至20重量%、8重量%至15重量%)的官能性氟代硅氧烷聚合物。在一些实施方案中,共混物包含至少1重量份非官能性氟代硅氧烷聚合物/100重量份(a)和(b)。在一些实施方案中,共混物包含不大于30重量份(例如不大于15重量份)非官能性氟代硅氧烷聚合物/100重量份(a)和(b)。

[0005] 在一些实施方案中,官能性非氟化硅氧烷聚合物包含至少两个烯属不饱和有机基团。在一些实施方案中,官能性非氟化硅氧烷聚合物具有500克/当量至5000克/当量的乙烯基当量重量。

[0006] 在一些实施方案中,官能性氟代硅氧烷聚合物包含至少两个烯属不饱和有机基团。在一些实施方案中,官能性氟代硅氧烷聚合物具有500克/当量至40,000克/当量(例如1,000克/当量至20,000克/当量,例如1,500克/当量至10,000克/当量)的乙烯基当量重量。在一些实施方案中,官能性氟代硅氧烷聚合物的乙烯基当量重量对官能性非氟化硅氧烷聚合物的乙烯基当量重量的比率为至少1,例如,在一些实施方案中,官能性氟代硅氧烷聚合物的乙烯基当量重量对官能性非氟化硅氧烷聚合物的乙烯基当量重量的比率为至少在2和6之间,包括端值。

[0007] 在一些实施方案中,非官能性氟代硅氧烷聚合物包含氟化基团,所述氟化基团包含两个或更多个氟化碳原子,例如,在一些实施方案中,非官能性氟代硅氧烷聚合物的氟化基团包含九氟己基基团,即,-CH₂CH₂-C₄F₉。

[0008] 在一些实施方案中,官能性氟代硅氧烷聚合物包含氟化基团,所述氟化基团包含两个或更多个氟化碳原子,如,在一些实施方案中,官能性氟代硅氧烷聚合物的氟化基团包含九氟己基基团,即,-CH₂CH₂-C₄F₉。

[0009] 在一些实施方案中,组合物还包含硅氧烷交联剂和氟代硅氧烷交联剂的中至少一种,如,至少一种包含硅键合氢化物基团的交联剂。

[0010] 在另一方面,本公开提供固化剥离材料,其包含根据所述实施方案中的任一个所述的组合物,其中所述官能性非氟化硅氧烷聚合物和官能性氟代硅氧烷聚合物交联。在一些实施方案中,交联的官能性非氟化硅氧烷聚合物包含官能性非氟化硅氧烷聚合物和硅氧烷交联剂的反应产物。在一些实施方案中,所述交联的官能性氟代硅氧烷聚合物包含官能性氟代硅氧烷聚合物和氟代硅氧烷交联剂的反应产物。

[0011] 在另一个方面,本公开提供剥离衬件,其包括基材和粘结到所述基材的至少一个表面的至少一部分的根据实施方案中的任一个所述的固化剥离材料。

[0012] 在另一方面,本公开提供粘合剂制品,其包含根据实施方案中的任一个所述的剥离衬件和与固化剥离材料的至少一个表面的至少一部分接触的粘合剂。在一些实施方案中,粘合剂为硅氧烷粘合剂,例如,电子束式固化的硅氧烷粘合剂、硅氧烷聚脲粘合剂或聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺粘合剂。

[0013] 在另一方面,本公开提供形成剥离制品的方法,包括:施涂根据实施方案中的任一个所述的组合物至基材的至少一个表面的至少一部分,和交联官能性非氟化硅氧烷聚合物和官能性氟代硅氧烷聚合物。在一些实施方案中,交联官能性非氟化硅氧烷聚合物包括使官能性非氟化硅氧烷聚合物与硅氧烷交联剂反应。在一些实施方案中,交联官能性氟代硅氧烷聚合物包括使官能性氟代硅氧烷聚合物与氟代硅氧烷交联剂反应。

[0014] 在另一方面,本公开提供形成粘合剂制品的方法,包括:施涂粘合剂至实施方案中的任一个所述的剥离材料。在一些实施方案中,施涂粘合剂包括将固化的粘合剂层合到剥离材料。在一些实施方案中,施涂粘合剂包括将未固化的粘合剂施涂到剥离材料和固化粘合剂。

[0015] 在另外的方面,本公开提供了组合物,其包含下述物质的共混物:(a)基于(a)和(b)的总重量,至少80重量%至不大于95重量%的官能性非氟化硅氧烷聚合物,所述聚合物包含至少两个烯属不饱和基团;(b)基于(a)和(b)的总重量,至少5重量%至不大于20重量%(诸如至少8重量%且不大于15重量%)包含至少两个烯属不饱和基团的官能性氟代硅氧烷聚合物;和(c)基于100重量份(a)和(b),至少1重量份至不大于15重量份的非官能性氟代硅氧烷聚合物。

[0016] 本公开以上发明内容并非旨在描述本发明的每个实施方案。本发明的一个或多个实施方案的细节也在下面的说明书中示出。根据本说明书和权利要求书,本发明的其它特征、目标和优点将显而易见。

附图说明

[0017] 图1示出根据本公开一些实施方案的剥离制品。

[0018] 图2示出了根据本公开一些实施方案的粘合剂制品。

具体实施方式

[0019] 压敏粘合剂(PSA)为一类重要的材料。一般来讲,PSA通过轻压(例如,指压)附着到基材,并且通常不需要任何后固化(例如,加热或辐射)来实现其最大粘结强度。各种各样的PSA化学品是可用的。硅氧烷PSA提供以下可用特性中的一个或多个:对低表面能(LSE)表面的附着性、在高温极限和低温极限下的性能、耐候性(包括耐紫外线(UV)辐射、氧化和湿度)、耐化学性(例如,溶剂和增塑剂)和耐生物性(例如霉菌和真菌)。

[0020] 遗憾的是,寻找合适但节约成本的剥离材料已经证明是抑制硅氧烷压敏粘合剂广泛应用的主要问题中的一个。例如,极少剥离材料提供湿式浇铸硅氧烷粘合剂的稳定、一致、平滑的剥离。因为粘合剂本身是硅氧烷类的,所以基于聚二甲基硅氧烷(PDMS)化学品的常规剥离衬件一般来讲无效。例如,下述粘合剂在获得稳定、一致、平滑和节约成本的剥离方面提供挑战:硅氧烷粘合剂,诸如电子束式固化的硅氧烷粘合剂(诸如在美国专利No.8,541,181(Bresnick)中描述的那些)、硅氧烷聚脲粘合剂(诸如在美国专利No.7,078,093(Sheridan)中描述的那些)、和聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺粘合剂(诸如在W02011/082069(Hays)中描述的那些)。

[0021] 氟化剥离涂层已经使用,然而,其选择有限。最普通的氟化剥离涂层为氟代硅氧烷材料,即包含至少一些氟原子的硅氧烷材料。然而,可商购获得的氟代硅氧烷剥离涂层通常比许多普通的氟化材料以及硅氧烷剥离材料更为昂贵。

[0022] 已经尝试若干方法以提供用于与硅氧烷PSA一起使用的节约成本的氟代硅氧烷类剥离材料。例如,美国专利公布No.2012-0219794-A1(“氟代硅氧烷共混剥离材料”(“Fluorosilicone Blend Release Materials”))描述含有官能性氟硅氧烷聚合物与官能性非氟化硅氧烷聚合物的共混物的剥离材料。而且,美国专利公布No.2011-0244226-A1(“共混的氟代硅氧烷剥离材料”(“Blended Fluorosilicone Release Materials”))描述含有氟硅氧烷聚合物与线性含氟聚合物的共混物的剥离材料。虽然这些材料适合于与一些硅氧烷类粘合剂一起使用,但仍存在对更稳健的剥离组合物的需求,具体地讲与更强效、难于剥离的硅氧烷类PSA一起使用的剥离组合物。

[0023] 一般来讲,本公开的剥离材料包含官能性非氟化硅氧烷聚合物、官能性氟代硅氧烷聚合物、和非官能性氟代硅氧烷聚合物的共混物。也可呈现诸如交联剂的合适添加剂。

[0024] 术语“乙烯基当量重量”用于描述本文各种聚合物。如本文所用,材料(诸如聚合物)的“乙烯基当量重量”是指以克计的基准材料的质量与材料中烯属不饱和基团的摩尔数的商数。因此,具有5,000克质量和2摩尔烯属不饱和官能团的聚合物样品具有5,000除以2或2,500克的乙烯基当量重量。一般来讲,随着在可固化组合物中聚合物的乙烯基当量重量的增加,在固化后组合物的交联密度将降低。

[0025] 本文讨论的各种聚合物的聚合度常选择为提供具有期望乙烯基当量重量的聚合物。聚合物的乙烯基当量重量和聚合物的聚合度是相关的,然而,这两者之间精确的关系取决于在聚合物中每个单体单元的化学同一性,包括每个聚合单体或共聚单体的分子量和在每个聚合单体或共聚单体中烯烃单元的数量。因此,本领域技术人员可易于通过选择适当单体或共聚单体和适当聚合度来提供所期望的乙烯基当量重量。

[0026] 官能性非氟化硅氧烷聚合物。一般来讲,官能性非氟化硅氧烷聚合物为有机聚硅氧烷聚合物,其包含至少两个可交联的反应基团,例如,两个烯属不饱和有机基团。在一些

实施方案中,官能性非氟化硅氧烷聚合物包含两个末端可交联的基团,例如,两个末端烯属不饱和基团。在一些实施方案中,官能性非氟化硅氧烷聚合物包含侧基式官能团,例如,侧基式烯属不饱和有机基团。在一些实施方案中,官能性非氟化硅氧烷聚合物具有不大于20,000克/当量(例如不大于15,000克/当量、或甚至不大于10,000克/当量)的乙烯基当量重量。在一些实施方案中,官能性非氟化硅氧烷聚合物具有至少250克/当量(例如至少500克/当量、或甚至至少1000克/当量)的乙烯基当量重量。在一些实施方案中,硅氧烷聚合物具有500克/当量(例如750克/当量至4000克/当量、或甚至1000克/当量至3000克/当量)的乙烯基当量重量。

[0027] 示例性官能性非氟化硅氧烷聚合物包括包含三有机硅烷氧基-端基封闭、聚二有机硅氧烷聚合物的那些。在一些实施方案中,该聚合物包含 $R_2SiO_{2/2}$ 单元(即“D”单元)和 $R_3SiO_{1/2}$ 单元(即“M”单元),其中每个-R基团独立地表示饱和或烯属不饱和、取代或未取代的烃基团,前提条件是至少两个R基团含有末端烯不饱和基团。在一些实施方案中,剩余R基团为饱和烃基团。在一些实施方案中,剩余R基团为甲基基团。

[0028] 在一些实施方案中,烯属不饱和基团独立地选自以式- $(CH_2)_mCH=CH_2$ 表示的烯基基团,其中m为0、1、2、3或4。在一些实施方案中,m为零,且烯属不饱和基团为乙烯基基团。在一些实施方案中,m为4,且烯属不饱和基团为5-己烯基基团。

[0029] 在一些实施方案中,烯属不饱和基团独立地选自以式- $R'(CH_2)_xCH=CH_2$ 表示的乙烯基基团和高级烯基基团,其中

[0030] R' 代表- $(CH_2)_y$ -或- $(CH_2)_zCH=CH-$;

[0031] x具有值1、2或3;

[0032] y具有值0、3或6;以及

[0033] z具有值3、4或5。

[0034] 在一些实施方案中,存在痕量的非线性硅氧烷单元,即 $SiO_{4/2}$ 单元(即“Q”单元)和 $RSiO_{3/2}$ 单元(即“T”单元)。在一些实施方案中,也可以存在痕量的其它硅键合基团,诸如羟基和烷氧基。

[0035] 包含平均至少两个烯属不饱和有机基团的示例性官能性非氟化硅氧烷聚合物包括具有式 $M^{Vi}D_xD_y^{Vi}M^{Vi}$ 的那些,其中M表示M单元,D表示D单元,上标“Vi”表示在M单元或D单元上存在的烯属不饱和官能团,x+y为聚合度,且用于x和y的单个值满足先前指示的官能性当量重量。

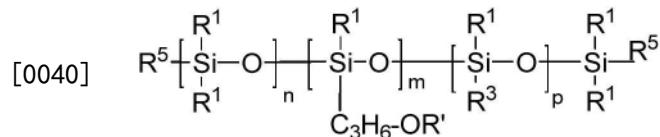
[0036] 可商购获得的 $M^{Vi}D_xD_y^{Vi}M^{Vi}$,非氟化硅氧烷聚合物包括以商品名DMS-V购自盖斯特公司(Gelest Inc.)的那些,例如DMS-V05、DMS-V21、DMS-V22、DMS-V25、DMS-V31和DMS-V33。包含平均至少两个烯属不饱和有机基团的其它可商购获得的非氟化硅氧烷聚合物包括SYL-OFF 2-7170和SYL-OFF 7850(购自道康宁公司(Dow Corning Corporation))、VMS-T11和SIT7900(购自盖斯特公司(Gelest Inc.))、SILMER VIN 70、SILMER VIN 100和SILMER VIN 200(购自Siltech公司(Siltech Corporation))、和2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基环四硅氧烷(购自奥德里奇(Aldrich))。

[0037] 官能性氟代硅氧烷聚合物。一般来讲,具有至少两个可交联的反应基团(例如,两个烯属不饱和有机基团)的任何已知氟代硅氧烷聚合物可用作官能性氟代硅氧烷聚合物。在一些实施方案中,官能性氟代硅氧烷聚合物包含两个末端可交联的基团,例如,两个末端

烯属不饱和基团。在一些实施方案中，官能性氟代硅氧烷聚合物包含侧基式官能团，例如，侧基式烯属不饱和有机基团。

[0038] 示例性官能性氟化硅氧烷聚合物包括包含三有机硅氧烷基-末端嵌块、聚二有机硅氧烷聚合物的那些。在一些实施方案中，聚合物包含 $R_2SiO_{2/2}$ 单元（即“D”单元）和 $R_3SiO_{1/2}$ 单元（即“M”单元），其中每个R基团独立地表示饱和或烯属不饱和、取代或未取代的烃基团，前提条件是至少两个R基团包含末端烯不饱和基团。剩余的R基团的至少一部分为氟化烃基团。

[0039] 在一些实施方案中，官能性氟代硅氧烷为包含硅氧烷主链和至少一个侧基式氟化基团（例如，借助连接基团键合至硅氧烷主链的氟代烷基或氟醚基团）的含氟有机聚硅氧烷聚合物。在一些实施方案中，全氟烷基基团为C1至C6，例如C2至C6或C2至C4的全氟烷基基团，例如， $-C_4F_9$ 。在一些实施方案中，连接基团为包含至少两个碳原子的亚烷基基团，例如， $-C_2H_4-$ 。例如，在一些实施方案中，官能性氟代硅氧烷聚合物包含硅氧烷主链和侧基式 $-C_4F_9$ 基团，该基团借助 $-C_2H_4-$ 连接基团键合至主链。在一些实施方案中，侧氟化基团为氟醚基团。合适的氟醚基团在美国专利申请No. 61/829,577 (2013年5月31日提交) 的具体实施方式中描述且在下面示出的结构中由OR'举例说明，其中



[0041] 每个R¹独立地为烷基或芳基；

[0042] R'为由下式表示的全氟烷基：

[0043] $-CF_2-C_qF_{2q}-X-C_rF_{2r}-F$ ，

[0044] 其中q和r独立地为0至4；

[0045] X为共价键、-O-或-NR_f¹，其中R_f¹为C₁-C₃全氟烷基；

[0046] 例如，一个优选氟醚基团具有结构 $-OCH_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ 且借助 $-CH_2CH_2CH_2-$ 连接基团键合到硅氧烷主链。

[0047] 在一些实施方案中，烯属不饱和基团独立地选自以式 $-(CH_2)_mCH=CH_2$ 表示的烯基基团，其中m为0、1、2、3或4。在一些实施方案中，m为零，且烯属不饱和基团为乙烯基基团。在一些实施方案中，m为4，且烯属不饱和基团为5-己烯基基团。

[0048] 在一些实施方案中，烯属不饱和基团独立地选自以乙烯基基团和以式 $-R'(CH_2)_xCH=CH_2$ 表示的高级烯基基团，其中

[0049] R'代表 $-(CH_2)_y-$ 或 $-(CH_2)_zCH=CH-$ ；

[0050] x具有值1、2或3；

[0051] y具有值0、3或6；和

[0052] z具有值3、4或5。

[0053] 包含平均至少两个烯属不饱和有机基团的示例性官能性氟化硅氧烷聚合物包括具有式 $M^{Vi}D_x^{Rf}D_y^{Vi}M^{Vi}$ 的那些，其中M表示M单元，D表示D单元，D^{Rf}表示氟化的D单元，上标“Vi”指示烯属不饱和官能团在D单元或M单元上的存在，x+y+z的总和为总聚合度，且用于x和y的单个值满足先前指示的官能性当量重量。y的值为至少1，优选地，y为至少x+y+z总和的10%。

[0054] 在一些实施方案中,存在痕量的非线性硅氧烷单元,即 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元(即“Q”单元)和 $\text{RSiO}_{3/2}$ 单元(即“T”单元)。在一些实施方案中,也可存在痕量的其它硅键合基团,诸如羟基和烷氧基。

[0055] 在一些实施方案中,官能性氟代硅氧烷聚合物具有不大于50,000克/当量(例如不大于30,000克/当量、或甚至不大于25,000克/当量)的乙烯基当量重量。在一些实施方案中,官能性氟代硅氧烷聚合物具有至少500克/当量(例如1,000克/当量、例如至少2,000克/当量、或甚至至少3,000克/当量)的乙烯基当量重量。在一些实施方案中,官能性氟代硅氧烷聚合物具有500克/当量至40,000克/当量(例如1000克/当量至20,000克/当量、例如1500克/当量至10,000克/当量、例如2000克/当量至8000克/当量、或甚至3000克/当量至7000克/当量)的乙烯基当量重量。

[0056] 此外,本发明人发现官能性氟代硅氧烷聚合物的乙烯基当量重量对官能性非氟化硅氧烷聚合物的乙烯基当量重量的比率可用于控制剥离力。具体地,在比率增加时,可获得更低剥离力。在一些实施方案中,官能性氟代硅氧烷聚合物的乙烯基当量重量对官能性非氟化硅氧烷聚合物的乙烯基等当量重量的比率为至少1,例如,至少2、至少2.5或甚至至少3。在一些实施方案中,比率为从2至20,例如,从2至15、从2至10、从2至5、从2.5至5.5、或从3至5。上述范围中的任何一个可用于本文所述的任何实施方案,且可与本说明书的任何其它实施方案或方面组合。

[0057] 多个可用、可商购获得的官能性氟代硅氧烷聚合物以SYL-OFF系列的商品名购自密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corp. (Midland, Michigan)),包括例如SYL-OFF Q2-7785和SYL-OFF 7786。其它官能性氟代硅氧烷聚合物可从俄亥俄州哥伦比亚的迈图(Momentive (Columbus, Ohio))、日本的信越化学公司(Shin-Etsu Chemical Company (Japan))和德国的瓦克化学公司(Wacker Chemie (Germany))商购获得。另外的官能性氟代硅氧烷聚合物则被描述为美国专利No.5,082,706(Tangney)第5列第67行至第7列第27行的组分(e)。

[0058] 交联剂。当与合适的交联剂组合时,官能性氟代硅氧烷聚合物和官能性非氟化硅氧烷聚合物在形成剥离涂布组合物上均是特别可用的。合适的交联剂一般来讲是已知的。示例性交联剂包括有机氢硅氧烷交联剂,即,含有硅键合氢化物基团的硅氧烷聚合物。合适氢化物官能性、硅氧烷交联剂包括以商品名SYL-OFF 7488、SYL-OFF 7048、SYL-OFF 7678购自道康宁公司(Dow Corning Corp.)的那些。合适的氢化物官能性氟代硅氧烷交联剂包括以商品名SYL-OFF Q2-7560和SL-7561购自道康宁公司(Dow Corning Corp.)的那些。其它有用的交联剂公开描述于美国专利No.5,082,706(Tangney)和No.5,578,381(Hamada等人)中。

[0059] 非官能性氟代硅氧烷聚合物。如本文所用,非官能性氟代硅氧烷聚合物是指既不具有烯属不饱和基团也不具有Si-H基团或与这些中任一个反应的基团的氟代硅氧烷聚合物。在一些实施方案中,非官能性氟代硅氧烷聚合物可包括诸如环氧基基团和烷氧基基团的某些活性基团,因为此类基团不易于与烯属不饱和基团或Si-H基团的任一个反应。非官能性氟代硅氧烷聚合物可具有任何合适的分子量。典型的数均分子量为从250道尔顿至250,000道尔顿,例如1,000道尔顿至200,000道尔顿、例如5,000道尔顿至175,000道尔顿、例如或从10,000道尔顿至150,000道尔顿。上述范围中的任何一个可用于本文所述的任何

实施方案,且可与本说明书的任何其它实施方案或方面组合。

[0060] 在一些实施方案中,非官能性氟代硅氧烷聚合物可由官能性氟代硅氧烷通过将所有或基本上所有官能团转化为非官能团来制备。如本文所用,术语“封盖”是指例如通过反应将官能团转化为非官能团的过程。在一些实施方案中,烯属不饱和基团可通过使它们与单氢化物官能性化合物(诸如,五甲基二硅氧烷)反应而封盖。

[0061] 示例性非官能性、氟化硅氧烷聚合物包括具有式 $MD_xD^{Rf}_yM$ 的那些,其中M表示M单元,D表示D单元, D^{Rf} 表示氟化的D单元,且x+y的总和为聚合度。y的值为至少1,优选地,y为至少x+y总和的10%。在一些实施方案中,存在痕量的非线性硅氧烷单元,即 $SiO_{4/2}$ 单元(即“Q”单元)和 $RSiO_{3/2}$ 单元(即“T”单元)。

[0062] 在一些实施方案中,非官能性氟代硅氧烷为包含硅氧烷主链和一个或多个侧基式氟化基团(例如,借助连接基团键合至硅氧烷主链的氟烷基或氟醚基团)的含氟有机聚硅氧烷。在一些实施方案中,全氟烷基基团为C1至C6,例如C2至C6或C2至C4的全氟烷基基团,例如,- C_4F_9 。在一些实施方案中,连接基团为包含至少两个碳原子的亚烷基基团,例如,- C_2H_4- 。例如,在一些实施方案中,非官能性氟代硅氧烷聚合物包含硅氧烷主链和侧基式- C_4F_9 基团,该基团借助- C_2H_4- 连接基团键合至主链。在一些实施方案中侧基式氟化基团为氟醚基团。合适的氟醚基团在美国专利申请No. 61/829,577(2013年5月31日提交)的具体实施方式中描述且在上面讨论的结构中由OR'举例说明。这些基团可与本文公开的任何实施方案或实施方案的组合一起使用。

[0063] 在一些实施方案中,非官能性氟化硅氧烷聚合物包括具有式 $M^cD_xD^{Rf}_yD^c_zM^c$ 的那些,其中M表示M单元,D表示D单元, D^{Rf} 表示氟化的D单元,c指示存在于M单元或D单元上的任何官能团的封盖,且x+y+z的总和为聚合度。y的值为至少1,优选地,y为至少x+y+z总和的10%。

[0064] 催化剂。在一些实施方案中,也可存在一种或多种催化剂。合适的催化剂包括例如贵金属催化剂,诸如铂类和钯类催化剂。在一些实施方案中,可使用其它催化剂,包括例如锡类和铁类催化剂。

[0065] 本公开的组合物包括:(a)官能性非氟化硅氧烷聚合物;(b)官能性氟代硅氧烷聚合物;以及(c)非官能性氟代硅氧烷聚合物。共混以形成剥离组合物的各种组分的相对量将取决于多种因素,包括例如期望的剥离特征、待与固化的剥离组合物使用的粘合剂、和具体选择的官能性非氟化硅氧烷聚合物、官能性氟代硅氧烷聚合物、和非官能性氟代硅氧烷聚合物。

[0066] 在一些实施方案中,基于(a)和(b)的总重量,组合物包含至少50重量%(wt.%)的官能性非氟化硅氧烷聚合物;例如,基于(a)和(b)的总重量,至少65重量%,或甚至至少80重量%的官能性非氟化硅氧烷聚合物。在一些实施方案中,基于(a)和(b)的总重量,组合物包含不大于97重量%(例如不大于95重量%)的官能性非氟化硅氧烷聚合物。例如,在一些实施方案中,基于(a)和(b)的总重量,组合物包含65重量%至97重量%(例如80重量%至95重量%)的官能性非氟化硅氧烷聚合物。

[0067] 在一些实施方案中,基于(a)和(b)的总重量,组合物包含至少3重量%(例如,至少5重量%,或甚至至少8重量%)的官能性氟代硅氧烷聚合物。在一些实施方案中,基于(a)和(b)的总重量,组合物包含不大于50重量%(例如35重量%、例如不大于20重量%、或甚至不大于15重量%)的官能性氟代硅氧烷聚合物。例如,在一些实施方案中,基于(a)和(b)的总

重量,组合物包含3重量%至35重量%(例如4重量%至30重量%、5重量%至20重量%、或甚至8重量%至15重量%)的官能性氟代硅氧烷聚合物。

[0068] 在一些实施方案中,组合物包含至少1重量份的非官能性氟化硅氧烷聚合物/100重量份(a)和(b)。在一些实施方案中,组合物包含至少3重量份(例如至少5重量份)的非官能性氟化硅氧烷聚合物/100重量份(a)和(b)。在一些实施方案中,组合物包含不大于30重量份(例如不大于25重量份、或甚至不大于15重量份)的非官能性氟化硅氧烷聚合物/100重量份(a)和(b)。在一些实施方案中,组合物包含至少3重量份至30重量份(例如5重量份至15重量份)的非官能性氟化硅氧烷聚合物/100重量份(a)和(b)。

[0069] 例示性项目的列表

[0070] 下面项目为本说明书的各种方面例示性说明,但并非旨在为限制性的。

[0071] 项目1.一种组合物,包含下述物质的共混物:

[0072] (a)官能性非氟化硅氧烷聚合物;

[0073] (b)官能性氟代硅氧烷聚合物;以及

[0074] (c)非官能性氟代硅氧烷聚合物。

[0075] 项目2.根据项目1所述的组合物,其中基于(a)和(b)的总重量,所述共混物包含至少50重量%的官能性非氟化硅氧烷聚合物。

[0076] 项目3.根据项目2所述的组合物,其中基于(a)和(b)的总重量,所述共混物包含65重量%至97重量%(包括端值)的官能性非氟化硅氧烷聚合物。

[0077] 项目4.根据前述项目中任一项所述的组合物,其中基于(a)和(b)的总重量,所述共混物包含至少3重量%的官能性氟代硅氧烷聚合物。

[0078] 项目5.根据项目4所述的组合物,其中基于(a)和(b)的总重量,所述共混物包含3重量%至35重量%的官能性氟代硅氧烷聚合物。

[0079] 项目6.根据前述项目中任一项所述的组合物,其中所述共混物包含至少1重量份非官能性氟代硅氧烷聚合物/100重量份(a)和(b)。

[0080] 项目7.根据项目6所述的组合物,其中所述共混物包含不大于30重量份的非官能性氟代硅氧烷聚合物/100重量份(a)和(b)。

[0081] 项目8.根据前述项目中任一项所述的组合物,其中所述官能性非氟化硅氧烷聚合物包含至少两个烯属不饱和有机基团。

[0082] 项目9.根据项目8所述的组合物,其中所述官能性非氟化硅氧烷聚合物具有量500克/当量至5000克/当量的乙烯基当量重量。

[0083] 项目10.根据前述项目中任一项所述的组合物,其中所述官能性氟代硅氧烷聚合物包含至少两个烯属不饱和有机基团。

[0084] 项目11.根据项目10所述的组合物,其中所述官能性氟代硅氧烷聚合物具有500克/当量至40,000克/当量的乙烯基当量重量。

[0085] 项目12.根据项目10或项目11所述的组合物,其中所述官能性氟代硅氧烷聚合物的所述乙烯基当量重量对所述官能性非氟化硅氧烷聚合物的所述乙烯基当量重量的所述比率为至少1。

[0086] 项目13.根据项目12所述的组合物,其中所述官能性氟代硅氧烷聚合物的所述乙烯基当量重量对所述官能性非氟化硅氧烷聚合物的所述乙烯基当量重量的所述比率为从2

至20。

[0087] 项目14. 根据前述项目中任一项所述的组合物,其中所述非官能性氟代硅氧烷聚合物包含一个或多个具有两个或更多个氟化碳原子的氟化基团。

[0088] 项目15. 根据项目14所述的组合物,其中所述非官能性氟代硅氧烷聚合物的氟化基团包含九氟己基基团或氟化醚基团。

[0089] 项目16. 根据前述项目中任一项所述的组合物,其中所述官能性氟代硅氧烷聚合物包含具有两个或更多个氟化碳原子的氟化基团。

[0090] 项目17. 根据项目16所述的组合物,其中所述官能性氟代硅氧烷聚合物的所述氟化基团包含九氟己基基团或氟化醚基团。

[0091] 项目18. 根据前述项目中任一项所述的组合物,还包含硅氧烷交联剂和氟代硅氧烷交联剂中的至少一种。

[0092] 项目19. 根据项目18所述的组合物,其中至少一种交联剂包含硅键合氢化物基团。

[0093] 项目20. 一种固化剥离材料,包含根据前述项目中任一项所述的组合物,其中所述官能性非氟化硅氧烷聚合物和官能性氟代硅氧烷聚合物交联。

[0094] 项目21. 根据项目20所述的固化剥离材料,其中所述交联的官能性非氟化硅氧烷聚合物包含所述官能性非氟化硅氧烷聚合物和硅氧烷交联剂的反应产物。

[0095] 项目22. 根据项目20或项目21所述的固化剥离材料,其中所述交联的官能性氟代硅氧烷聚合物包含所述官能性氟代硅氧烷聚合物和氟代硅氧烷交联剂的反应产物。

[0096] 项目23. 一种剥离衬件,包括基材和粘结到所述基材的至少一个表面的至少一部分的根据项目20至项目22中任一项所述的固化剥离材料。

[0097] 项目24. 一种粘合剂制品,包含根据项目23所述的剥离衬件和与所述固化剥离材料的至少一个表面的至少一部分接触的粘合剂。

[0098] 项目25. 根据项目24所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂为硅氧烷粘合剂。

[0099] 项目26. 根据项目25所述的粘合剂制品,其中所述硅氧烷粘合剂为电子束式固化的硅氧烷粘合剂。

[0100] 项目27. 根据项目25所述的粘合剂制品,其中所述硅氧烷粘合剂为硅氧烷聚脲粘合剂。

[0101] 项目28. 根据项目25所述的粘合剂制品,其中所述硅氧烷粘合剂为聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺粘合剂。

[0102] 项目29. 一种形成剥离制品的方法,包括:将根据项目1至项目19的任一项所述的组合物施涂到基材的至少一个表面的至少一部分,和交联所述官能性非氟化硅氧烷聚合物和所述官能性氟代硅氧烷聚合物。

[0103] 项目30. 根据项目29所述的方法,其中交联所述官能性非氟化硅氧烷聚合物包括使所述官能性非氟化硅氧烷聚合物与硅氧烷交联剂反应。

[0104] 项目31. 根据项目29所述的方法,其中交联所述官能性氟代硅氧烷聚合物包括使所述官能性氟代硅氧烷聚合物与氟代硅氧烷交联剂反应。

[0105] 项目32. 根据项目29至项目31中任一项所述的方法,其中施涂所述组合物包括施涂在溶剂中的所述组合物且所述方法还包含移除溶剂。

[0106] 项目33. 一种形成粘合剂制品的方法,包括:施涂粘合剂至根据项目20至项目23中

任一项所述的剥离材料。

[0107] 项目34.根据项目33所述的方法,其中施涂所述粘合剂包括将固化的粘合剂层合到所述剥离材料。

[0108] 项目35.根据项目33所述的方法,其中施涂所述粘合剂包括将固化粘合剂施涂到所述剥离材料和固化所述粘合剂。

[0109] 项目36.一种组合物,包含下述物质的共混物:

[0110] (a) 基于(a)和(b)总重量,至少80重量%至不大于95重量%的包含至少两个烯属不饱和基团的官能性非氟化硅氧烷聚合物;

[0111] (b) 基于(a)和(b)的总重量,至少5重量%至不大于20重量%的包含至少两个烯属不饱和基团的官能性氟代硅氧烷聚合物;以及

[0112] (c) 基于100重量份(a)和(b),至少1重量份至不大于15重量份的非官能性氟代硅氧烷聚合物。

[0113] 项目37.根据项目36所述的组合物,其中所述官能性非氟化硅氧烷聚合物具有500克/当量至5000克/当量的乙烯基当量重量;所述官能性氟代硅氧烷聚合物具有500克/当量至40,000克/当量的乙烯基当量重量;且所述官能性氟代硅氧烷聚合物的所述乙烯基当量重量对所述官能性非氟化硅氧烷聚合物的所述乙烯基当量重量的比率为至少在2和6之间,包括端值。

[0114] 项目38.根据项目36或项目37所述的组合物,其中所述非官能性氟代硅氧烷聚合物包含具有两个或更多氟化碳原子的氟化基团;且所述官能性氟代硅氧烷聚合物包含具有两个或更多个氟化碳原子的氟化基团。

[0115] 项目39.一种固化剥离材料,包含根据项目36至项目38中任一项所述的组合物,其中所述官能性非氟化硅氧烷聚合物和官能性氟代硅氧烷聚合物交联。

[0116] 项目40.根据项目39所述的固化剥离材料,其中所述交联的官能性非氟化硅氧烷聚合物包含所述官能性非氟化硅氧烷聚合物与硅氧烷交联剂的反应产物;并且其中所述交联的官能性氟代硅氧烷聚合物包含所述官能性氟代硅氧烷聚合物与氟代硅氧烷交联剂的反应产物。

[0117] 项目41.一种剥离衬件,包括基材和粘结到所述基材的至少一个表面的至少一部分的根据项目40所述的固化剥离材料。

[0118] 项目42.一种粘合剂制品,包含根据项目41所述的剥离衬件和与所述固化剥离材料的至少一个表面的至少一部分接触的硅氧烷粘合剂。

[0119] 实施例

[0120] 官能性非氟化硅氧烷聚合物:Fn-XF-SP。

[0121] 官能性非氟化硅氧烷聚合物Fn-XF-SP-A按以下步骤制备:将750.0g(2.529mol)八甲基环四硅氧烷(D_4 、盖斯特(Gelest)),51.0g(0.273mol)1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷($M^{Vi}-M^{Vi}$,盖斯特(Gelest))、40g活性炭和0.8g浓硫酸装入聚乙烯瓶。所得混合物在室温下摇动36小时。过滤混合物,使用在压力20Pa(0.15托)和夹套温度175°C下操作的刮膜蒸发器,滤液除去挥发性物质,从而提供635.0g的一种澄清的无色液体产物Fn-XF-SP-A。用于Fn-XF-SP-A的¹H和²⁹Si NMR光谱符合期望的结构。

[0122] 表1A:官能性非氟化硅氧烷聚合物的汇总

I.D.	官能度	当量重量(克/摩尔)	商品名	来源
[0123]	Fn-XF-SP-A	乙烯基	1400	本文所述制备
	Fn-XF-SP-B	乙烯基	2000	VIN 70 Siltech
	Fn-XF-SP-D	乙烯基	3000	V21 盖斯特(Gelest)
	Fn-XF-SP-E	乙烯基	4700	V22 盖斯特(Gelest)

[0124] 官能性氟代硅氧烷聚合物:Fn-FSP。

[0125] 表1B:官能性氟代硅氧烷聚合物的汇总

I.D.	官能度	当量重量(克/摩尔)	氟化基团	商品名	来源
[0126]	Fn-FSP-A	乙烯基	2600	三氟丙基	FSR 2000 迈图(Momentive)
	Fn-FSP-B	乙烯基	5100	三氟丙基	7555 道康宁(Dow Corning)
	Fn-FSP-C	乙烯基	5500	九氟己基	7786 道康宁(Dow Corning)
	Fn-FSP-D	乙烯基(*)	17,000(#)	九氟己基	Q2-7785 道康宁(Dow Corning)
	Fn-FSP-E	乙烯基(*)	30,000(##)	(###)	X-70-201S 信越(Shin-Etsu)

[0127] (*) Fn-FSP-B和Fn-FSP-E包括末端和侧基式官能团两者。

[0128] (#) 排除含在商业产品中的2%-3%1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的所计算的乙烯基当量重量。而且排除存在于购买的聚合物中的溶剂。

[0129] (##) 排除存在于购买的聚合物中的溶剂的所计算的乙烯基当量重量。

[0130] (###) -CH₂CH₂CH₂-OCH₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OC₃F₇

[0131] 非官能性氟代硅氧烷聚合物:NFn-FSP。

[0132] 非官能性氟代硅氧烷聚合物通过封盖乙烯基-官能性聚有机硅氧烷聚合物来制备。具体地,乙烯基官能团通过与五甲基二硅氧烷、单氢化物官能性封盖剂的反应而封盖。

[0133] 非官能性氟代硅氧烷聚合物NFn-FSP-A。向100.00g道康宁(Dow Corning)SYL-0FF 7786(用铂氢化硅烷化催化剂配制的乙烯基官能性氟代硅氧烷聚合物,100重量%固体、约16.6mmol乙烯基官能度)添加50mL庚烷、50ml乙酸乙酯和7.37g(49.7mmol)五甲基二硅氧烷(盖斯特(Gelest))。将所得混合物在60℃下加热6小时。溶剂和过量五甲基二硅氧烷在低气压下分离从而提供102.40g的一种粘性的琥珀色液体产物NFn-FSP-A。用于NFn-FSP-A的¹H和²⁹Si NMR光谱指示起始乙烯基官能度的完全消耗且与符合所期望产品的结构。

[0134] 非官能性氟代硅氧烷聚合物NFn-FSP-B。具有-C₃H₆OC₄F₉侧基式基团的非官能性氟代硅氧烷聚合物根据美国专利申请No.61/829,577(“氟代烷基硅氧烷”(“Fluoroalkyl Silicones”),Qiu和Rathore,2013年5月31日提交)的实施例4而制备。

[0135] 非官能性氟代硅氧烷聚合物NFn-FSP-F。向50.00g的迈图(Momentive)FF160(乙烯基官能性氟代硅氧烷聚合物,100重量%固体,约2.0mmol乙烯基官能度)添加50mL庚烷和1.48g(10.0mmol)五甲基二硅氧烷(盖斯特(Gelest))。所得化合物加热至60℃,且添加50mg的2.1重量%-2.4重量%铂(0)在二甲苯(盖斯特(Gelest))中的溶液。将反应混合物保持在60℃过夜。溶剂和过量五甲基二硅氧烷在低气压下分离从而提供50.30g的一种粘性的淡琥珀色液体产物NFn-FSP-F。用于NFn-FSP-F的¹H和²⁹Si NMR光谱指示起始乙烯基官能度的完全消耗且符合所期望产品的结构。

[0136] 非官能性氟代硅氧烷聚合物NFn-FSP-G。向110.11g道康宁(Dow Corning)Syl-Off

Q2-7785(用铂氢化硅烷化催化剂配制的乙烯基官能性氟代硅氧烷聚合物,在庚烷中88重量%固体、96.9g聚合物,约32.3mmol乙烯基官能度)添加另外100mL庚烷和13.10g(88.3mmol)五甲基二硅氧烷(盖斯特(Gelest)),且所得混合物在60℃下加热过夜。溶剂和过量五甲基二硅氧烷在低气压下分离从而提供100.45g的粘性的淡琥珀色液体。向该液体添加25.11g庚烷从而提供产物NFn-FSP-G的80重量%固溶体。 ^1H 和 ^{29}Si NMR光谱指示起始乙烯基官能度的完全消耗且符合所期望产物的结构。

[0137] 表1C:非官能性氟代硅氧烷聚合物的汇总

I.D.	MW (克/摩尔)	氟化基团	商品名	来源
NFn-FSP-A	11,000	九氟己基		本文所述制备
NFn-FSP-B	13,300	-C ₃ H ₆ -O-C ₄ F ₉		美国专利申请 61/829,577 (实施例 4)
NFn-FSP-C	14,000	三氟丙基	FMS-141	道康宁 (Dow Corning)
NFn-FSP-F	51,000	三氟丙基		本文所述制备
NFn-FSP-G	137,000	九氟己基		本文所述制备

[0139] 表1D:交联剂的汇总。

类别	I.D.	功能	当量重量 (g/mole)	商品名	来源
硅氧烷交联剂	SXL-1	氢化物	76	7488	道康宁(Dow Corning)
	SXL-2	氢化物	97	7678	道康宁(Dow Corning)
氟代硅氧烷交联剂	FXL-1	氢化物	166	SL 7561	道康宁(Dow Corning)
	FXL-2	氢化物	224	Q2 7561	道康宁(Dow Corning)

[0141] 除非在下述实施例和比较例中说明,否则剥离涂层使用下面通用方法制备。所配制的剥离溶液通过将官能性硅氧烷聚合物(非氟化和/或氟化)与适当量氢化物官能性交联剂在20:80的庚烷:乙酸乙酯中混合而制备。对于含有多种官能性聚合物的配方,适当的交联剂以每一种官能性组分所需量添加。表1E列出用于每一种官能性硅氧烷聚合物的哪些交联剂和氢化物对乙烯基的比率。

[0142] 表1E:用于每一种官能性硅氧烷聚合物的交联剂和氢化物对乙烯基的比率。

官能性聚合物 ID	交联剂	氢化物对乙烯基的比率
Fn-XF-SP-A	SXL-2	1.20
Fn-XF-SP-B	SXL-2	1.20
Fn-XF-SP-C	SXL-1	1.20
Fn-XF-SP-D	SXL-2	1.32

官能性聚合物 ID	交联剂	氢化物对乙烯基的比率
Fn-XF-SP-E	SXL-2	1.55
Fn-FSP-A	SXL-1	1.5
Fn-FSP-B	FXL-1	1.6
Fn-FSP-C	FXL-2	2.0
Fn-FSP-D	FXL-2	2.92 (#)

[0145] (#) 排除含在商业产品中的2%-3% 1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的氢化物对乙烯基。

[0146] Fn-FSP-E(作为交联剂和氟代硅氧烷的混合物出售)以购自制造商的原样使用。

[0147] 在表1E列出的所有官能性硅氧烷聚合物已经含有铂氢化硅烷化催化剂和抑制剂,但Fn-XF-SP-B、Fn-FSP-A和Fn-FSP-E除外,它们缺少这些中的一者或两者。120ppm的Pt催化剂(来自盖斯特(Gelest)的在二甲苯中铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷配合物)和0.2重量%抑制剂(购自迈图(Momentive)的马来酸二烯丙酯)添加至Fn-XF-SP-B。0.2重量%抑制剂(购自迈图(Momentive)的马来酸二烯丙酯)添加至Fn-FSP-A。以制造商推荐的,0.5份CAT-50-P1(购自信越(Shin-Etsu)在溶剂中的Pt催化剂)添加至100份Fn-FSP-E。

[0148] 一些溶液具有添加至它们的另外非官能聚合物,记录为基于100重量份官能性聚合物的重量份/百份(pph)。

[0149] 棒涂布。以20:80庚烷:乙酸乙酯中15重量%固体制备配制的剥离溶液。使用#5Mayer棒(购自RDS公司(RDS, Inc.)的缠线棒),这些溶液然后涂布到Hostaphan 3SAB聚合物背衬(购自三菱聚酯膜公司(Mitsubishi Polyester Film)的经底涂的聚酯)上,且在烘箱中在120°C下通过加热五分钟来固化。

[0150] 凹版涂布。另选地,一些剥离涂层借助60锥体辊通过凹版涂布20:80的庚烷:乙酸乙酯中7重量%或11重量%固溶体至Hostaphan 3SAB聚酯膜上而制备。凹版涂布的样品在120°C下线式固化约45秒(烘箱长度11.3米,线速度15.2米/分钟)。

[0151] 在进行任何测试之前,所制备剥离衬件在23°C和50%相对湿度下老化最少一个星期。除非另有说明,否则剥离测试样品通过将剥离衬件层合(使用15cm宽软橡胶辊和轻压)到各种固化的硅氧烷粘合剂而制备。所得的样品在50°C或70°C下老化预定时间量,诸如3天、14天、28天、56天和112天。然后在测试之前,所有样品在23°C和50%相对湿度下进行再平衡至少一天。

[0152] 老化和再平衡后,使用标本剃刀切割器,切割出2.54厘米或1.6厘米宽和约20厘米长的测试样品。使用3M双涂布纸条带(购自美国明尼苏达州圣保罗市的3M公司(3M Company, St. Paul, MN, USA)),所切割样品纵向地施加到剥离粘接强度测试仪(IMASS SP-2100型测试仪,购自马萨诸塞州爱考得的IMASS公司(IMASS, Inc., Accord, MA))的压板表面上。剥离衬件以例如30.5cm/分钟以180度的角度从粘合剂剥离。

[0153] 再粘合样品通过借助4.4cm宽两千克橡胶辊使用两个往返道次(总共四个道次)施涂通过剥离测试暴露的粘合剂条至洁净不锈钢板或洁净玻璃板而制备。对于ADH-1、ADH-2和ADH-3的再粘合性都使用不锈钢板测量,而对于ADH-4、ADH-5和ADH-6再粘合性都使用玻璃作为基材。不管所使用的基材,再粘合性在无保压时间下通过测量以例如30.5cm/分钟以180度角度从板剥离粘合剂需要的力而测量。

[0154] 对于一些样品,如在下述结果中表明的,剥离性和再粘合性以大于30.5cm/分钟的速度测试。对于速度大于762cm/分钟,使用IMASS ZPE-1100W测试仪(购自马萨诸塞州爱考得的IMASS公司(IMASS, Inc., Accord, MA)和约40cm长的样品。

[0155] 电子束式固化的硅氧烷粘合剂(ADH-1、ADH-2)。ADH-1根据在美国专利No. 8,541,481中描述的实施例24来制备,不同的是粘合剂涂布到具有12微米聚酯弹性体膜的富含人造丝的非织造织物上。粘合剂厚度为100微米(4密耳)。ADH-2以相同方式制备,不同的是

ADH-2含有38重量%MQ增粘剂,残留物为硅烷醇官能性PDMS流体。

[0156] 商业硅氧烷胶带(ADH-3,ADH-4)。ADH-3可从3M公司(3M Company)以3M型可移除硅氧烷带2775-1商购获得。ADH-3为设计用于粘着到皮肤的软性硅氧烷粘合剂,且与ADH-1和ADH-2类似。ADH-4可从3M公司(3M Company)以3M聚酯带8403绿色带商购获得。ADH-4为过氧化物固化的硅氧烷粘合剂,其是比ADH-3更硬的粘合剂。

[0157] 热干燥的硅氧烷粘合剂(ADH-5、ADH-6)。ADH-5为增粘的、聚二有机硅氧烷-聚脲嵌段共聚物硅氧烷粘合剂且根据在美国专利No.7,078,093中描述的实施例28制备。ADH-6为增粘的、聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺嵌段共聚物硅氧烷。ADH-6通过制备具有在W02011/082069中实施例12的组合物的弹性体且将其与购自迈图(Momentive)的100份干燥基的SR545 MQ树脂共混而制备。添加溶剂从而在乙酸乙酯/IPA/甲苯63/19/18中赋予35重量%的总体固体。ADH-5和ADH-6均涂布到Hostaphan 3SAB上以便在热干燥后产生51密耳的干燥厚度(在ADH-5制备中描述)。

[0158] 对照物-1为与来自3M公司(3M Company)以商品名SCOTCHPAK9741剥离衬件的硅氧烷PSA一起使用的可商购获得的剥离衬件。衬件由全氟化聚合物涂布的聚合物基材组成。在一些实施方案中,相当于对照物-1性能的剥离性值可为期望的,因为这种衬件借助一些硅氧烷粘合剂提供较低剥离力(即,优质的),且对于很多应用是商业上可接受的。

[0159] CE-1为与来自思立科公司(Siliconature LLC)以商品名M117的剥离衬件一起使用的可商购获得的剥离衬件。该衬件据信由涂布在聚酯基材上的具有三氟丙基基团的氟代硅氧烷聚合物组成。针对多种硅氧烷粘合剂,该衬件一般来讲已知用于提供比对照物-1高的剥离力。

[0160] 实施例EX-1和实施例EX-2。实施例通过组合(X)官能性非氟化硅氧烷聚合物、(Y)官能性氟代硅氧烷聚合物和(Z)非官能性氟代硅氧烷聚合物从而形成剥离涂层(如在表2中汇总的)而制备。所有样品使用#5Mayer棒涂布在3SAB背衬上。

[0161] 表2:实施例EX-1和实施例EX-2的组合物。

	I.D.	(X)Fn-XF-SP	(Y)Fn-FSP	(Z)NFn-FSP	成分	涂布溶液
[0162]	EX-1	B	C	G	90:10 X:Y + 12 pph Z	在 20:80 的庚烷:乙酸 乙酯中 15 重量%
	EX-2	B	C	A		

[0163] 样品使用粘合剂ADH-1(电子束式固化的硅氧烷粘合剂)借助对照物-1、CE-1、EX-1和EX-2制备。剥离性和再粘合性测试根据用于上述剥离性/再粘合性测试的通用方法来执行。当测量再粘合性值时,使用不锈钢板。如表3所示,共混剥离组合物提供优质(即,较小)剥离力,所述剥离力相当于借助对照物-1的高成本、全氟化剥离材料获得的剥离力,当将非官能性材料结合到剥离组合物中时没有可期望的再粘合性的损失。

[0164] 表3:借助表2的衬件使用电子束式固化的硅氧烷粘合剂的结果。

I.D.	在 50℃ 下 3 天		在 50℃ 下 14 天	
	剥离性 (g/25mm)	再粘合性 (g/25mm)	剥离性 (g/25mm)	再粘合性 (g/25mm)
[0165] 对照物-1	43	204	39	206
EX-1	21	199	19	195
EX-2	15	213	31	207
CE-1	85	211	100	214

[0166] 如表3所示,本公开的共混剥离组合物提供比用CE-1(常规氟代硅氧烷剥离材料)获得的那些组合物显著低的剥离力。根据本公开的一些实施方案的一个示例性剥离材料的剥离性能在一些剥离速度上与多种普通氟代硅氧烷剥离材料比较。

[0167] EX-1的共混物(具有12pph Fn-FSP-C的90:10重量份的Fn-XF-SP-B:NFn-FSP-G)通过11重量%固体凹版涂布到Hostaphan3SAB聚酯膜上且线式固化以生产约1.0克/平方米的干燥涂层重量。普通氟代硅氧烷剥离材料使用#5Mayer棒通过各种溶剂和溶剂共混物涂布在Hostaphan 3SAB聚酯膜上且固化以产生约1.0克/平方米的干燥涂层重量。所得样品层合至粘合剂ADH-1且在50℃下老化14天。本公开的共混组合物的优质剥离特征通过表4中汇总的结果是显而易见的。

[0168] 表4:与商业氟代硅氧烷剥离材料比较的剥离性和再粘合性。

I.D.	组合物	剥离性 (gm/25mm)					再粘合性 (gm/25mm)
		30.5cm/ min	229cm/ min	762cm/ min	1524cm/ min	3048cm/ min	
EX-1	共混物*	6	30	137	215	336	434
CE-2	Fn-FSP-A	61	217	N/T	428	589	364
CE-3	Fn-FSP-B	62	236	384	468	614	348
CE-4	Fn-FSP-C	43	193	356	468	593	407
CE-5	Fn-FSP-D	87	263	460	580	724	371

[0170] *90:10Fn-XF-SP-B:Fn-FSP-C+12pph NFn-FSP-G

[0171] N/T=未测试

[0172] 本公开的示例性共混剥离组合物的性能与类似系统比较,所述类似系统含有存在于本公开的共混剥离组合物的三种组分中的仅一种或两种。这些比较例的组合物汇总在表5A中。

[0173] 表5A:将一部分系统和两部分系统与三部分组合物进行比较的剥离组合物。

I.D.	(X)Fn-XF-SP	(Y)Fn-FSP	(Z)NFn-FSP	成分	涂布溶液
CE-6	-	C	-	100 X	在 HFE 7500 中 11.2 重量%
CE-7	-	C	G	100 Y+12pph Z	
CE-8	B	C	-	90: 10 X: Y	在 20:80 的庚烷:乙 酸乙酯中 15 重量%
EX-1	B	C	G	90:10 X:Y + 12 pph Z	
EX-2	B	C	A		

[0175] 制备剥离涂层以产生约1.0克/平方米的干燥涂层重量。粘合剂ADH-1层合至剥离涂层。剥离力和再粘合力汇总于表5B中。实施例EX-1和实施例EX-2的用于三组分系统的组

合物和结果被包括在内以用于比较。

[0176] 表5B: 使用粘合剂ADH-1的剥离性和再粘合性结果。

	在 50°C 下 3 天		在 50°C 下 14 天	
	I.D.	剥离性(g/25mm)	再粘合性(g/25mm)	剥离性(g/25mm)
[0177]	CE-6	67	212	75
	CE-7	23	223	21
	CE-8	105	222	123
	EX-1	21	199	19
	EX-2	15	213	31

[0178] 从粘合剂低速剥离和高速剥离均可为重要的。使用从表2选择的衬件进行高速剥离测试。结果汇总于表6中。如所示,虽然CE-7具有相当于借助EX-1和EX-2在低速获得的那些的剥离值,但在高速下,CE-7的剥离值为本公开的示例性剥离材料的剥离值的约两倍那么高。

[0179] 表6: 高速剥离测试结果。

	剥离性 (g/25mm)		
	I.D.	30.5cm/min	229cm/min
[0180]	EX-1	19	58
	EX-2	31	78
	CE-7	21	81
			250

[0181] 在一些应用中,可能期望定制剥离力以满足某些目标。在一些实施例中,本公开的共混剥离材料的三种所需要组分中的一种或多种的各种属性可调整,以对所得的剥离特性进行改性;常没有不利地影响再粘合性质。

[0182] EX-1的剥离材料和EX-2的剥离材料使用具有九氟己基氟化基团的非官能性氟代硅氧烷来制备。借助其它非官能性聚合物制备的样品汇总于表7A中。剥离性和再粘合性结果以及借助EX-1和EX-2获得的结果汇总于表7B中,通过表3重复以用于比较。

[0183] 所有样品制备为具有12pph Z的90:10的X:Y共混物。涂层制备为在20:80的庚烷和乙酸乙酯共混物中的15重量%固溶体。实施例EX-3和实施例EX-4借助具有三氟丙基氟化基团(分别是NFn-FSP-C和NFn-FSP-F)的非官能性氟代硅氧烷聚合物制备。CE-9使用非官能性非氟化硅氧烷聚合物(购自盖斯特(Gelest)的DMS-T35硅氧烷聚合物,为49,400克/摩尔)制备。

[0184] 表7A: 实施例EX-1和实施例EX-1和各种比较例的组合物。

[0185]	I.D.	(X)Fn-XF-SP	(Y)Fn-FSP	(Z)NFn-FSP	成分	涂布溶液
	EX-3	B	C	C	90:10 X:Y + 12 pph Z	在 20:80 的庚 烷:乙酸乙酯 中 15 重量%
	EX-4	B	C	F		
	CE-9	B	C	*		

[0186] (*) 非官能性非氟化硅氧烷聚合物(来自盖斯特(Gelest)的DMS-T35)。

[0187] 如在表7B中所示,使用具有含有多个氟化碳原子的氟化基团(例如,九氟己基基团)的非官能性含氟聚合物引起较低的剥离力。相比之下,使用具有含有仅一个氟化碳原

子的氟化基团(例如,三氟丙基基团)的非官能性含氟聚合物的类似组合物表现出高得多的剥离力,相当于使用非氟化非官能性硅氧烷聚合物。因此,技术人员可使用氟化碳原子的数量以定制本公开的组合物的剥离力。在一些实施例中,取决于粘合剂和所期望剥离力,可能期望的是使用具有氟化基团的非官能性氟代硅氧烷,所述氟化基团具有至少两个氟化碳原子,例如,至少四个氟化碳原子。

[0188] 表7B:剥离性和再粘合性结果。

I.D.	NFn-FSP 的氟化基团	在 50°C 下 3 天		在 50°C 下 14 天	
		剥离性 (g/25mm)	再粘合性 (g/25mm)	剥离性 (g/25mm)	再粘合性 (g/25mm)
[0189]	EX-1	九氟己基	21	199	19
	EX-2	九氟己基	15	213	31
	EX-3	三氟丙基	99	216	126
	EX-4	三氟丙基	80	214	103
	CE-9	无(硅氧烷)	87	208	119
					208

[0190] 如在表8A中所汇总的,借助类似组合物、但借助具有不同当量重量的官能性非氟化硅氧烷聚合物制备剥离组合物。所有样品制备为具有8pph Z的90:10重量比率的X:Y共混物。组合物制备为在20:80的庚烷:乙酸乙酯共混物中的7重量%固溶体。干燥剥离涂层通过将这些溶液凹版涂布到Hostaphan 3SAB上来制备且通过加热来线式固化它们以产生约0.7克/平方米的干燥剥离涂布重量。

[0191] 表8A:具有变化的当量重量的硅氧烷聚合物的剥离组合物。

I.D.	(X) Fn-XF-SP	(X) 当量重量	(Y) Fn-FSP	(Z) NFn-FSP
EX-5	A	1400	C	G
EX-6	D	3000	C	G
EX-7	E	4700	C	G

[0193] ADH-2层合至剥离涂层。测试结果呈现于表8B中。借助对照物-1的衬件获得的结果示出以用于比较。一般来讲,随着乙烯基当量重量增加,交联密度将降低。如在表8B中所示,在一些实施方案中,乙烯基当量重量可在不影响再粘合性下用于调整剥离力,因为剥离力也随着乙烯基当量重量的增加而增加。

[0194] 表8B:官能性硅氧烷的乙烯基当量对剥离性和再粘合性的影响。

I.D.	在 50°C 下 3 天		在 50°C 下 14 天	
	剥离性 (g/25mm)	再粘合性 (g/25mm)	剥离性 (g/25mm)	再粘合性 (g/25mm)
[0195]	对照物-1	82	288	50
	EX-5	26	249	15
	EX-6	55	229	41
	EX-7	88	257	112
				260

[0196] 在一些实施例中,剥离力也可通过变化非官能性氟代硅氧烷聚合物的量来调整。如在表9A中所汇总,剥离组合物制备为具有变化量Z非官能性氟代硅氧烷聚合物的重量比

率90:10的X:Y。

[0197] 表9A:具有变化量的非官能性氟代硅氧烷聚合物的剥离组合物。

[0198]

I.D.	(X) Fn-XF-SP	(Y) Fn-FSP	(Z) NFn-FSP	(Z) pph
CE-10	B	C	--	0
EX-8	B	C	G	1
EX-9	B	C	G	2
EX-10	B	C	G	4
EX-11	B	C	G	12

[0199] ADH-3层合至所制备的剥离涂层。样品然后在50°C下老化28天。在低速和高速下测试剥离性和再粘合性。结果(汇总在表9B中)示出在对再粘合性无不利影响下使用非官能性氟代硅氧烷聚合物的量来调整剥离性能的能力。

[0200] 表9B:随着非官能性氟代硅氧烷量的剥离性和再粘合性变化。

[0201]

I.D.	pph Z	30.5cm/min		229cm/min	
		剥离性 (g/25mm)	再粘合性 (g/25mm)	剥离性 (g/25mm)	再粘合性 (g/25mm)
CE-10	0	91	148	222	331
EX-8	1	35	133	95	323
EX-9	2	19	138	57	334
EX-10	4	4	154	67	335
EX-11	12	6	140	22	321

[0202] 各种共混剥离组合物的剥离性能借助多种标准和超强硅氧烷粘合剂来评估。将汇总在表10A中的剥离组合物凹版涂布到Hostaphan3SAB聚合物膜上且线式固化。EX-13的干燥涂布重量比目标略低,在约0.85克/平方米。ADH-4层合至所制备的剥离涂层。所得的样品在70°C下老化14天。

[0203] 表10A:剥离组合物。

[0204]

I.D.	(X)Fn-XF-SP	(Y)Fn-FSP	(Z)NFn-FSP	成分	涂布溶液
EX-12	B	C	G	95:5 X:Y + 4 pph Z	在 20:80 的庚烷:乙 酸乙酯中 11 重量%
EX-13	A	C	G	90:10 X:Y + 4 pph Z	在 20:80 的庚烷:乙 酸乙酯中 9 重量%
EX-14	B	C	G	90:10 X:Y + 12 pph Z	在 20:80 的庚烷:乙 酸乙酯中 11 重量%

[0205] 如在表10B中汇总的,本公开的各种共混剥离组合物借助这种过氧化物固化的硅氧烷粘合剂提供优质剥离性能。虽然剥离力的进一步减少可通过增加组分(Z)、非官能氟化硅氧烷聚合物的量而实现,但EX-14示出再粘合性结果可不利地受影响。

[0206] 表10B:具有过氧化物固化的硅氧烷粘合剂的剥离性和再粘合性结果。

I.D.	30.5cm/min		229cm/min	
	剥离性 (g/25mm)	再粘合性 (g/25mm)	剥离性 (g/25mm)	再粘合性 (g/25mm)
EX-12	18	509	25	894
EX-13	5	704	5	1038
EX-14	3	359	4	568

[0208] 使用硅氧烷聚脲粘合剂ADH-5测试汇总在表11A中的剥离组合物。在该测试中,为了实现优质性能,CE-11涂布显著厚于1.0克/平方米。

[0209] 表11A:剥离组合物。

I.D.	(X)Fn-XF-SP	(Y)Fn-FSP	(Z)NFn-FSP	成分	涂布溶液
CE-11	--	C	--	100 Y	在 HFE7500 凹版 涂布中 21 重量%
CE-12	A	C	--	90:10 X:Y	借助#5Mayer 棒涂 布的 20:80 的庚 烷:乙酸乙酯中的 15 重量%
EX-15	A	C	G	90:10 X:Y + 12 pph Z	
EX-16	B	C	G	90:10 X:Y + 12 pph Z	

[0211] 如在表11B所汇总的,借助本公开的各种共混剥离组合物、甚至借助这种超强硅氧烷粘合剂获得优质剥离性能。此外,相比于由比较例CE-11和比较例CE-12举例说明的单组分剥离配方和双组分剥离配方,当使用本公开的三种组分组合物时,所获得剥离力不受延长老化不利地影响。

[0212] 表11B:借助硅氧烷聚脲粘合剂的剥离性结果。

I.D.	在 152cm/min (g/25mm) 下的剥离性				
	在 50°C 下 7 天	在 50°C 下 14 天	在 50°C 下 28 天	在 50°C 下 56 天	在 50°C 下 112 天
CE-11	28	39	57	96	121
CE-12	72	103	180	279	304
EX-15	5	6	5	5	6
EX-16	9	11	10	9	11

[0214] 也使用硅氧烷聚乙二酰胺基嵌段共聚物类粘合剂ADH-5测试汇总在表11A中的相同剥离组合物。如同ADH-5硅氧烷聚脲粘合剂,ADH-6为超强硅氧烷粘合剂。如在表11C中汇总的,本公开的各种共混剥离组合物借助这种超强硅氧烷粘合剂提供优质剥离性能。此外,相比于对比剥离配方,剥离力不受延长的老化不利地影响。

[0215] 表11C:借助硅氧烷聚乙二酰胺基嵌段共聚物类粘合剂的剥离性结果。

I.D.	在 152cm/min (g/25mm) 下剥离性				
	在 50°C 下 7 天	在 50°C 下 14 天	在 50°C 下 28 天	在 50°C 下 56 天	在 50°C 下 112 天
CE-11	38	55	74	76	168
CE-12	241	277	359	411	458
EX-15	4	5	4	7	9
EX-16	8	9	10	19	24

[0217] 一些现有技术剥离涂层的一个缺点为没有能力在剥离材料上直接涂布和固化粘合剂。在此类情况下,粘合剂常涂布在独立处理衬件上、固化且然后转移至期望的剥离材料。这种处理需要另外的步骤和成本。此外,在一些应用中,可能期望的是将粘合剂粘结到多孔基材,诸如泡沫。在此类实施方案中,将粘合剂直接涂布在基材上可能是困难或不可能的,但将粘合剂涂布在剥离材料上可更加实际或有效。

[0218] 制备、涂布和固化在表12A中汇总的剥离材料。粘合剂ADH-1直接涂布在剥离材料上且然后电子束式固化。随后执行用于制备ADH-1的相同通用工序以制备这些样品,不同的是粘合剂涂布在剥离衬件上而非背衬上。在电子束式固化后,背衬层合至粘合剂涂布的剥离衬件以制备测试样品。剥离性和再粘合性结果汇总在表12B中。如所示,甚至当与商用优质剥离衬件比较时,借助本公开的共混剥离组合物获得优异的剥离性和再粘合性结果。

[0219] 表12A:剥离组合物。

	I.D.	(X)Fn-XF-SP	(Y)Fn-FSP	(Z)NFn-FSP	成分	涂布溶液
[0220]	对照物-1	--	W9741	--	商用优质剥离衬件	
	CE-13	B	C	--	90:10 X:Y	在 20:80 的庚烷:乙酸 乙酯中 15 重量% 借助#5 Mayer 棒涂 布
	EX-17	B	C	G	90:10 X:Y + 12 pph Z	
	EX-18	B	C	A	90:10 X:Y + 12 pph Z	

[0221] 表12B:借助直接粘合剂涂布的剥离性和再粘合性。

I.D.	在 50°C 下 3 天		在 50°C 下 14 天	
	剥离性 (g/25mm)	再粘合性 (g/25mm)	剥离性 (g/25mm)	再粘合性 (g/25mm)
对照物-1	430	106	406	73
CE-13	150	139	154	120
EX-17	75	138	78	112
EX-18	16	142	35	113

[0223] 如表7A和7B所示,使用具有含有仅一个氟化碳原子的氟化基团(即,三氟丙基基团)的非官能性氟代硅氧烷的一些组合物不如使用具有含有两个或更多个氟化碳原子的氟化基团(即,九氟己基)的非官能性氟代硅氧烷执行得好。使用具有三氟丙基基团的官能性氟代硅氧烷(即,Fn-FSP-B)与多种含有三氟丙基和九氟己基基团的非官能性氟代硅氧烷制备表13A的剥离组合物。

[0224] 表13A:使用具有三氟丙基基团的官能性氟代硅氧烷的剥离组合物。

I.D.	(X)Fn-XF-SP	(Y)Fn-FSP	(Z)NFn-FSP	(z)氟化基团	成分
CE-14	B	B	--	无	70:30X:Y
EX-19	A	B	G	九氟己基	90:10X:Y+8pph Z
EX-20	A	B	G	九氟己基	80:20X:Y+8pph Z
EX-21	B	B	G	九氟己基	70:30X:Y+12pph Z
EX-22	B	B	A	九氟己基	70:30X:Y+12pph Z
EX-23	B	B	F	三氟丙基	70:30X:Y+12pph Z

EX-24	B	B	C	三氟丙基	70:30X:Y+12pph Z
-------	---	---	---	------	------------------

[0226] 如表13B中所汇总的,可使用具有三氟丙基基团的官能性氟代硅氧烷聚合物通过对成分进行适当改性而获得优质剥离性。然而,在该实施例中,需要较高水平的官能性氟代硅氧烷以实现优质剥离性。如前述,使用具有仅一个氟化碳原子的非官能性氟代硅氧烷不产生优质剥离性,而使用具有两个或更多个氟化碳原子(即,九氟己基基团)的非官能性氟代硅氧烷在类似组合物中产生优质剥离性。因此,在一些实施方案中,可能期望的是使用具有含有至少两个氟化碳原子(例如,至少四个氟化碳原子)的氟化基团的官能性氟代硅氧烷聚合物。

[0227] 表13B:剥离性和再粘合性结果

I.D.	在 229cm/min (g/25mm) 下的剥离性和再粘合性		
	在 50°C 下 3 天		在 50°C 下 14 天
	剥离性	剥离性	再粘合性
[0228]	CE-14	566	793
	EX-19	N/T	685
	EX-20	N/T	280
	EX-21	130	301
	EX-22	30	57
	EX-23	645	822
	EX-24	496	638
			490

[0229] 借助具有至少四个完全氟化碳原子的非官能性氟代硅氧烷聚合物制备的剥离组合物。这些样品汇总于表14A中。

[0230] 表14A:剥离组合物。

I.D.	(X)Fn-XF-SP	(Y)Fn-FSP	(Z)NFn-FSP	(Z)氟化基团	成分
CE-15	B	C	--	无	90:10 X:Y
[0231]	EX-25	B	C	G	90:10 X:Y+12pph Z
	EX-26	B	C	B	90:10 X:Y+12pph Z

[0232] 使用层合至剥离材料的粘合剂ADH-1的剥离性和再粘合性结果汇总在表14B中。包括借助对照物-1获得的结果以用于比较。数据示出结合具有含有多于一个氟化碳的氟化基团的非官能性含氟聚合物引起较低的剥离力。

[0233] 表14B:剥离性和再粘合性。

I.D.	在 229cm/min (g/25mm) 下的剥离性和再粘合性			
	在 50°C 下 3 天		在 50°C 下 14 天	
	剥离性(g/25mm)	再粘合性(g/25mm)	剥离性(g/25mm)	再粘合性(g/25mm)
[0234]	对照物-1	43	499	39
	CE-15	212	530	217
	EX-25	43	484	21
	EX-26	22	395	21
				401

[0235] 由具有至少四个完全氟化碳原子的其它氟代硅氧烷聚合物制备的剥离组合物。这些组合物汇总于表15A中。CE-16和CE-27制备为在20:80的庚烷和乙酸乙酯的共混物中15重量%溶液,借助制造商推荐的FS-稀释剂(购自信越(Shin Etsu))CE-17稀释到5重量%溶液,而CE-18和EX-26稀释至在20:80的庚烷和乙酸乙酯共混物中8重量%固溶体从而改进溶解度。

[0236] 表15A:剥离组合物。

I.D.	(X)Fn-XF-SP	(Y)Fn-FSP	(Z)NFn-FSP	(Z)氟化基团	成分
CE-16	B	C	--	无	90:10X:Y
CE-17		E		无	100Y
CE-18	B	E	--	无	90:10X:Y
EX-27	B	C	G	九氟己基	90:10X:Y+12pph Z
EX-28	B	E	G	九氟己基	90:10X:Y+12pph Z

[0238] 使用层合至剥离材料的粘合剂ADH-2的剥离性和再粘合性结果汇总在表15B中。包括借助对照物-1获得的结果以用于比较。如前述,结合具有含有多于一个氟化碳的氟化基团的官能性含氟聚合物引起较低的剥离力。而且,三部分组合物提供比一部分系统和两部分系统低的剥离力。

[0239] 表15B:剥离性和再粘合性。

I.D.	在 30.5cm/min(g/25mm)下的剥离性和再粘合性			
	在 50°C 下 3 天		在 50°C 下 14 天	
	剥离性 (g/25mm)	再粘合性(g/25mm)	剥离性 (g/25mm)	再粘合性(g/25mm)
对照物-1	51	177	40	188
CE-16	141	135	163	115
CE-17	41	149	38	177
CE-18	125	125	151	163
EX-27	45	143	51	154
EX-28	16	135	20	156

[0241] 如上述实施例所展示,并且如图1所示,本公开的共混剥离组合物可用作剥离衬件的剥离层。参见图1,剥离衬件10包括基材20和粘结到基材20的第一主表面21的剥离层30。在一些实施方案中,将该剥离层直接粘结到基材。在一些实施方案中,可将该剥离层间接粘结到基材,例如一个或多个中间层(例如底漆层)可插置在剥离层和基材之间。一般来讲,可使用任何基材,包括例如纸张、玻璃纸、聚合物膜、聚合物涂布纸等等。

[0242] 本公开的剥离组合物也可适用于各种各样的粘合剂制品。例如,在一些实施例中,支承或非支承粘合剂层可与剥离层接触。可将剥离层粘结到基材(即剥离组合物可为剥离衬件上的剥离层)。在一些实施方案中,可将粘合剂直接或间接粘结到背衬。

[0243] Rhe粘合剂可为硅氧烷粘合剂。示例性硅氧烷粘合剂包括电子束式固化的硅氧烷粘合剂(诸如在美国专利No.8,541,181(Bresnick)中描述的那些),以及硅氧烷聚脲粘合剂(诸如在美国专利No.7,078,093(Sheridan)中描述的那些),和聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺粘合剂(诸如在WO 2011/082069(Hays)中描述的那些)。

[0244] 例如,参见图2,根据本公开一些实施方案的示例性粘合剂制品100包括背衬150。一般来讲,可使用任何已知的背衬,包括包含一层或多层的纸、聚合物膜、金属箔、泡沫等等的那些背衬。粘合剂140的第一主表面141粘结到背衬150。相对的第二主表面142或粘合剂140与剥离层130接触,所述剥离层自身粘结到基材120。在上述说明中,可将层直接或间接粘结到其相邻层。

[0245] 在一些实施方案中,粘合剂制品可不包括剥离衬件。例如,在一些实施方案中,剥离材料可粘结到背衬的一个主表面,而粘合剂粘结到相对的主表面。然后粘合剂可自粘或叠堆,由此使得一层粘合剂接触底层的剥离材料。在一些实施例中,粘合剂制品可不包括与粘合剂相关联的背衬。例如,在一些实施例中,诸如转移带,粘合剂可与一个剥离衬件接触或在两个剥离衬件之间。

[0246] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,本发明的各种变型和更改对于本领域的技术人员将变得显而易见。

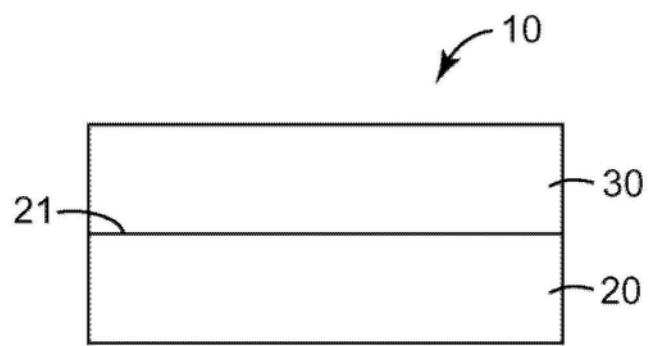


图1

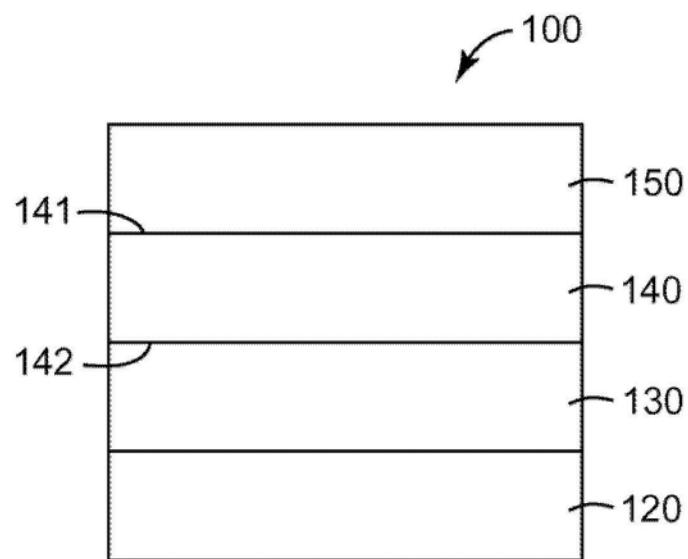


图2