



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105482133 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201510441680. 5

C09J 7/02(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 26

C09J 175/04(2006. 01)

(30) 优先权数据

B65H 20/36(2006. 01)

11187950. 8 2011. 11. 04 EP

B65H 23/182(2006. 01)

1061294 2010. 12. 28 FR

B65H 23/195(2006. 01)

C08L 75/04(2006. 01)

(62) 分案原申请数据

201180068565. 8 2011. 12. 26

(71) 申请人 博斯蒂克股份公司

地址 法国拉普兰圣丹尼斯

(72) 发明人 J-F. 查特雷 D. 高巴尔德

N. 萨乔特 J. G. J. 德荣格

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段菊兰 杨思捷

(51) Int. Cl.

C08J 3/24(2006. 01)

C08G 18/28(2006. 01)

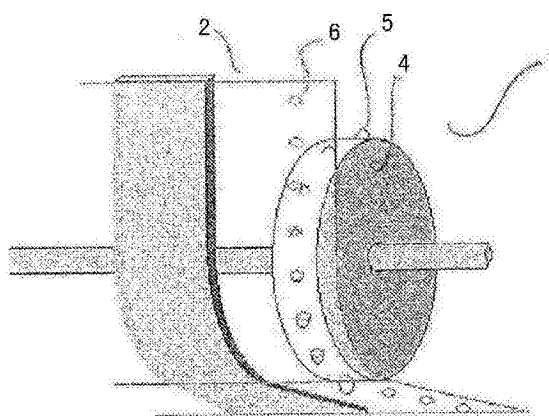
权利要求书1页 说明书22页 附图5页

(54) 发明名称

交联方法和相关装置

(57) 摘要

本发明涉及在膜上使无溶剂的可交联粘合剂组合物交联的方法,包括通过 Carol1 型驱动装置或导向装置在气候室中驱动和 / 或引导所述膜。本发明还涉及包含 Carol1 型驱动装置或导向装置的气候室。本发明还涉及包含至少基材和粘合剂层的自粘合制品的制造方法,所述方法包含步骤:a) 在 20 至 16℃ 的温度下调节粘合剂组合物;b) 将粘合剂组合物 b1) 涂布到至少一部分基材上或将 b2) 涂布到不粘载体上;对步骤 b) 获得的制品施以受控气氛。本发明还涉及具有高涂布重量的自粘合制品及其粘合方法。



1. 在膜上使无溶剂的可交联粘合剂组合物交联的方法,包括通过Caroll型驱动装置或导向装置在气候室中驱动和/或引导所述膜。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述粘合剂组合物是HMPSA粘合剂组合物。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中所述粘合剂组合物是包含下列材料的粘合剂组合物:

-20至85%的含有2个可水解烷氧基硅烷型端基的聚氨酯或聚醚;

-15至80%的相容性增粘树脂;和

-0.01至3%的交联催化剂。

4. 根据权利要求1或2的方法,其中所述气候室中的温度包括在50°C至200°C,优选80°C至160°C,有利地100至150°C和/或相对湿度包括在30至90%RH,优选大约50%RH。

5. 根据权利要求1至4之一的方法,其中所述膜通过经过多个张力辊而形成平行或锯齿形波纹。

6. 根据权利要求1至5之一的方法,其中所述气候室在底部包括一系列Caroll辊或轮并在顶部包括一系列实心圆筒或另一系列Caroll辊或轮。

7. 根据权利要求6的方法,其中所述辊或轮可活动地安装在支承轴上。

8. 根据权利要求6或7的方法,其中所述辊或轮是机动的或自由运行的。

9. 根据权利要求1至8之一的方法,其中所述膜在Caroll型驱动装置或导向装置中被具有磁性圆筒和可拆卸板的旋转切割系统切割。

10. 根据权利要求6至9之一的方法,其中所述辊或轮与支承辊或支承轮相联。

11. 根据权利要求1至10之一的方法,其包括在膜两面上都双涂布的步骤。

12. 根据权利要求1至11之一的方法,其还包括按尺寸修整的步骤。

13. 根据权利要求1至12之一的方法,其中所述室的入口和出口位于相同侧、相反侧或相邻侧上。

14. 根据权利要求1至13之一的方法,其中在交联之前将所述膜预热至接近所述室温度的温度。

15. 根据权利要求1至14之一的方法,其中所述膜是穿孔的。

16. 包括Caroll型驱动装置或导向装置的气候室,其中温度包括在50°C至200°C和/或相对湿度包括在30至90%RH。

17. 根据权利要求16的气候室,其中所述温度包括在80°C至160°C,有利地100至150°C和/或相对湿度为大约50%RH。

18. 根据权利要求16或17的室,其中所述气候室在底部包括一系列Caroll辊或轮并在顶部包括一系列实心圆筒或另一系列Caroll辊或轮。

19. 根据权利要求18的室,其中所述辊或轮可活动地安装在支承轴上。

20. 根据权利要求18或20的室,其中所述辊或轮是机动的或自由运行的。

21. 根据权利要求18至20之一的室,其包括多个张力辊。

22. 根据权利要求16至20之一的室,其与包括具有磁性圆筒和可拆卸板的旋转切割系统的Caroll型驱动或导向切割装置相联。

23. 根据权利要求16至22之一的室,其中所述辊或轮与支承辊或支承轮相联。

24. 根据权利要求16至23之一的室,其与按尺寸修整用的切割装置相联。

交联方法和相关装置

本申请是申请日为2011年12月26日、发明名称为“交联方法和相关装置”、申请号为2011800685658的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0001] 本发明涉及通过加热使可交联的粘合剂组合物交联的新方法,和相关装置。

[0002] 本发明还涉及自粘合制品的制造方法,所述制品包含至少基材和粘合剂层。本发明更具体涉及使可固化粘合剂组合物交联的新方法。其还涉及可通过该方法获得的改进的自粘合制品。

背景技术

[0003] 压敏粘合剂(也称作自粘合剂)或PSA类是在室温下赋予用其涂布的载体即粘性(也称作“粘着性”)的物质,这使其能够在短暂的轻微压力作用下即时粘附到基材上。PSA类广泛用于制造为了传达信息(如条形码、名称、价格)和/或为了装饰目的以及为了医疗目的固定到制品上的自粘合标签。PSA类也用于制造各种用途的自粘合胶带。除日常生活中广泛使用的透明胶带外,还可以提到例如:纸板包装的成形和组装;建筑中上漆作业的表面保护;传输工业中的电缆固定;用双面胶带粘合地毯。

[0004] 关于自粘合标签和/或胶带的制造,通常通过连续涂布法将PSA类以一定量(通常以克/平方米为单位并在下文中用术语“单位面积重量”表示)施加到(如果适当,可印刷的)大尺寸载体层的整个表面上。该载体层由纸或具有一层或多层的聚合物材料膜构成。覆盖该载体层的粘合剂层本身可以被例如由硅化膜构成的保护性不粘层(通常称作“离型衬层”)覆盖。所得多层体系通常通过以可以储存和运输的最多2米宽和1米直径的大卷轴形式卷绕来包装。卷轴上的这些膜也可以通过以预定宽度和长度的卷形式切割和包装来转化成自粘合胶带。在此阶段,该粘合剂层必须充分固化以避免渗液问题。渗液问题相当于粘合剂材料因为缺乏机械抗剪切强度而从其原始位置流走。剪切条件可以由温度、辊张力、压力和机械作用形成并通常在辊侧面出现渗液(也称作渗出现象),以造成操作、储存以及被灰尘和不想要的粒子污染的问题。对制成的自粘合制品而言,粘合剂层还必须充分固化以避免粘合剂材料转移到与其接触的物件,尤其是使用者皮肤上。另一方面,太强的固化会消除粘性。

[0005] 自粘合胶带和标签通常用在溶剂相中为反应性或非反应性的粘合剂制成。溶剂的作用是在这些粘合剂的制造及其使用过程中促进混合、计量、泵送等,尤其利于它们以单层涂布,这在蒸发后将产生自粘合表面。这些粘合剂的低干燥固体含量确保适合辊施胶(sizing)和干燥的施用流变学(粘度)。但是,溶剂的使用受制于越来越严格的规章,并希望溶剂消失。

[0006] 更最近,一些生产线已经用水相中的粘合剂操作。在这种情况下,尽管避免溶剂固有的问题,但仍存在干燥涂层的整个问题。(出于外观原因,干燥必须渐进,水与那些普通溶剂相比具有高蒸发焓,在此仍再次需要加热和有力的通风和抽气(extraction)。干燥还必

须完全)。

[0007] 在大多数情况下,适用于生产自粘合胶带和标签(特别是高性能的)的干燥炉具有10至100米的有效长度,通过脉冲空气加热(80℃至180℃)并配有有力的抽气装置以完成干燥,和在溶剂相中的粘合剂的情况下,使排放蒸气保持在它们的爆炸极限以下。这些方法非常耗能,嘈杂并且维护要求高。实际上,从涂布的粘合剂组合物中蒸发水所需的能量极高;因此,该方法在能量需求方面不令人满意,因此其从环境角度看也不令人满意。

[0008] 无论使用有机溶剂还是水作为涂布粘合剂材料的介质,该液体形式妨碍达到极高涂布重量。在高于150克/平方米,甚至在高于70克/平方米下,这些几乎为液体的涂料在发生大部分蒸发之前极难在移动的不粘载体上保持原位并采用必要的机械步骤才能制造最终组装件。

[0009] 因此,为了高涂布重量,必须在多于一个步骤中进行涂布,这不仅成为技术障碍,还没有任何工业效率。

[0010] 最近,已经开发出具有100%干固体的无溶剂反应性技术,特别是HMPSA(Hot Melt PSA)和UV固化PSA(通常是可通过紫外线曝光交联的丙烯酸PSA类),甚至更最近的STPU-PSA Hot-Cure,例如可热交联的(和在水分存在下)组合物。为了获得令人满意的性质,这种技术使用适合粘合剂量的水分含量(通常是化学计量)和相对较高的温度(50℃至180℃,优选80℃至160℃,最通常100至140℃)以在与炉尺寸和生产线速度相容的指定时期中获得所需转化率。

[0011] 尽管这种类型的粘合剂由于可以在涂布过程后在冷却条件下极快固化的事实而通常可以高涂布重量涂布,实现机械和热耐受性方面的高性能仍有一些困难。

[0012] 尤其提到并非交联粘合剂的传统HMPSA,由于该粘合剂材料中所含的分子的分子量水平,通常缺乏机械和热耐受性。以基于耐热性为例并且只有极少的难以被视为工业上可行的例外,热熔粘合剂粘附溶液无法耐受超过150℃的温度多于几分钟。HMPSA的极大部分用途在周围温度达到高于100℃后无法工作。总体而言,所涉聚合材料变软或极软至可能为液体。

[0013] 因此,交联的目的是提高分子,通常聚合物的分子量,以提高粘合剂材料,和因此提高粘合剂粘附的机械和热耐受性。可以在存在或不存在各种可能的化合物,包括催化剂、助催化剂、水、酸性官能、过氧化物、过氧化物活化中间体等的情况下通过化学反应进行交联。温度、辐射和压力条件可用于提高这些反应的速度或效果。

[0014] 特别地,用于粘合剂(无论是热熔压敏粘合剂(HMPSA))交联的方法是UV固化法。根据通常采用100%固体粘合剂(无溶剂、无水作为辅助涂布过程的介质)的这种方法,将该粘合剂组合物涂布到表面上并对涂布的载体施以紫外线辐射。例如,对于自由基聚合,只能在最多至大约100微米厚度的表面上实现交联;实际上,该辐射作用于浅表,一旦组合物在表面上交联,交联表面阻碍辐射穿透并且不可能实现该组合物内层的交联。

[0015] 因此,对于高涂布重量,必须在数个或许多个连续步骤中进行交联。这种方法包括一连串涂布步骤,各涂布步骤后接着一个UV固化步骤。采用自由基聚合过程的UV固化法的另一缺点在于,一旦该组合物不再暴露在紫外线辐射下,交联就停止;因此,在产品离开生产线终点后,例如在储存过程中,交联无法继续。

[0016] HMPSA的另一交联方法是电子束法。这种方法需要非常昂贵的系统,因此在经济上

不可行。

[0017] 尽管可能需要受控水分含量和高温确保反应迅速,但基于热交联的反应性技术不含溶剂并且只需要极低抽气程度(主要可用于炉或室中的调节系统的令人满意的运行)。不再像溶剂基或水基技术的情况中那样必须将涂层干燥的事实允许使用更小型的炉,即具有炉或灶(stove)型设计并且不再具有干燥器类型。但该涂层的极粘性质严禁与表面的所有接触,即使用不粘材料(例如碳氟化合物(Teflon®)或等离子体处理)处理。该系统可以是水平或垂直的,但在所有情况下必须是线性的。

[0018] 在PSA类的一些应用领域中,希望制品上的标签和/或胶带的粘合强度耐受温度变化。例如,希望在提供固定的粘结接点(和因此,被标签和/或胶带覆盖的制品)暴露在可在宽范围内改变的温度下时保持粘合强度。可以提到例如用在位于发动机附近的机动车(或其它交通工具)的某些部件上的贴纸,或设计为在其调节(conditioning)过程中容纳热液体的包装上所用的贴纸、或在生产线终点趁热贴标签的制品(如轮胎)上所用的贴纸。也可以使用自粘合胶带组装需要良好耐热性的部件,例如在飞机或其它交通工具的内饰的情况下。

[0019] 文献W0 2009/106699描述了基于包含两个烷氧基硅烷型端基的聚氨酯的热-可交联的粘合剂组合物。

[0020] 文献EP 2 336 208描述了热-可交联的粘合剂组合物,所述组合物基于包含两个可水解的烷氧基硅烷型端基的聚酯。

[0021] 这两篇文献的组合物都在涂布在载体上、接着固化后产生具有有利的粘合强度和粘性的压敏粘合剂。此外,使由此获得的提供自粘合载体粘着到制品上的粘结接点在宽温度范围内保持所需粘合强度。

[0022] 这些文献没有提到可以在离开生产线后直接使用的自粘合制品的生产。此外,这些文献没有教导如何获得涂布重量高于500克/平方米的自粘合制品。

[0023] 从自粘合制品的工业生产的角度看,获得这些有利粘合性质所需的固化时间是特别重要的参数。这是因为其决定固化粘合剂组合物用的装置的尺寸以及涂布的粘合剂层的相应停留时间或能量消耗,和因此整个生产过程的生产率。为了以工业规模使用,粘合制品的制造法必须具有下列特征:在固化装置中的短停留时间和在生产线出口的高固化水平。尤其期望可以在生产线出口后直接切断产物并运输,而没有任何渗液问题。

[0024] 图1显示基于真空箱抽吸的根据现有技术状况的系统,其能将胶带翻面,使涂有粘合剂的侧面面向该回路(loop)内部。这种系统显然复杂,难控制和高成本。

[0025] 因此需要紧凑但仍避免粘合剂材料与该装置的不同元件之间的接触并具有简单和稳健设计的热交联法。

[0026] 本发明的一个目的是使用单步涂布法获得具有均匀交联的压敏粘合剂。

发明内容

本发明涉及在膜上使无溶剂的可交联粘合剂组合物交联的方法,包括通过Caroll型驱动装置或导向装置在气候室(climatic chamber)中驱动和/或引导所述膜。

[0028] 具体实施方案如下:

-该粘合剂组合物是HMPSA粘合剂组合物。

[0029] -该粘合剂组合物是包含20至85%的含有2个可水解烷氧基硅烷型端基的聚氨酯或聚醚;15至80%的相容性增粘树脂;和0.01至3%的交联催化剂的粘合剂组合物。

[0030] -气候室中的温度包括在50°C至200°C,优选80°C至160°C,有利地100至150°C和/或相对湿度包括在30至90%RH,优选大约50%RH。

[0031] -该膜通过经过多个张力辊而形成平行或锯齿形波纹。

[0032] -气候室在底部包括一系列Caroll型辊或轮并在顶部包括一系列实心圆筒或另一系列Caroll型辊或轮。

[0033] -所述辊或轮可活动地安装在支承轴上。

[0034] -所述辊或轮是机动的或自由运行的。

[0035] -该膜在Caroll型驱动装置或导向装置中被具有磁性圆筒和可拆卸板的旋转切割系统切割。

[0036] -所述辊或轮与支承辊或支承轮相联。

[0037] -该方法包括在膜两面上都双涂布的阶段。

[0038] -该方法还进一步包括按尺寸修整的切割阶段。

[0039] -该室的入口和出口位于相同侧、相反侧或相邻侧上。

[0040] -在交联之前将该膜预热至接近该室温度的温度。

[0041] -该膜是穿孔的。

[0042] 本发明还涉及包括Caroll型驱动装置或导向装置的气候室。

[0043] 具体实施方案如下:

-气候室中的温度包括在50°C至200°C,优选80°C至160°C,有利地100至150°C和/或相对湿度包括在30至90%RH,优选大约50%RH。

[0044] -气候室在底部包括一系列Caroll型驱动辊或轮并在顶部包含一系列实心圆筒或另一系列Caroll型辊或轮。

[0045] -所述辊或轮可活动地安装在支承轴上。

[0046] -所述辊或轮是机动的或自由运行的。

[0047] -该室包括多个张力辊。

[0048] -该室与包含具有磁性圆筒和可拆卸板的旋转切割系统的Caroll型驱动或导向切割装置相联。

[0049] -所述辊或轮与支承辊或支承轮相联。

[0050] -该室与按尺寸修整用的切割装置相联。

[0051] 本发明基于使用所谓的Caroll型驱动装置(和/或导向装置);即基于利用通常存在孔(其允许机械驱动或导向)的膜边缘或穿孔带。本发明能用可交联的无溶剂粘合剂获得一个或多个下述优点:

-紧凑性,因为粘合剂涂布面可以在该涂层面向轴的情况下行进,以产生更小的足迹(footprint);

-投资方面,尤其是运行方面的显著节省(节能,维护减轻);

-该室(或炉)的更容易的温度和湿度调节;

-两面涂布的可能性。

[0052] 另外,本发明提出包含至少基材和粘合剂层的自粘合制品的制造方法,所述方法

包含步骤：

a)在20至160°C的温度下调节至少包含含甲硅烷基的聚合物、增粘树脂和催化剂的粘合剂组合物；

b)将所述粘合剂组合物涂布到：

b1)至少一部分基材上；或

b2)不粘载体上；

c)对步骤b)获得的制品施以包括在20至200°C的温度和以其中5至100%的分子是水分子的气氛为特征的湿度水平；和

如果选择b2)，随后

d)将所述基材在步骤c)之前沉积到粘合剂组合物上或在步骤c)之后沉积到粘合剂层上。

[0053] 根据一个实施方案，该方法进一步包括对步骤c)后获得的制品施以包括在20至200°C，优选30至180°C，更优选40至160°C的温度的步骤e)。

[0054] 根据一个实施方案，在至少50%的基材，优选至少75%的基材，更优选至少95%的基材上进行步骤b1)的涂布。

[0055] 根据另一实施方案，在基材两面的至少一部分上进行基材的涂布。

[0056] 根据一个实施方案，该基材是格状或网状或无纺基材。

[0057] 根据另一实施方案，该基材是离型衬层。

[0058] 根据一个实施方案，在该方法的步骤b)，涂布在载体上的粘合剂组合物的量包括在10至1500克/平方米，优选50至1300，更优选600至1300克/平方米。

[0059] 根据一个实施方案，在该方法的步骤c)，湿度水平以其中10至90%的分子是水分子，优选15至70%的分子是水分子且温度包括在30至180°C，优选40至160°C的气氛为特征。

[0060] 根据一个实施方案，该方法的步骤c)在配有包括热交换器的外部通风回路的装置中进行。

[0061] 根据一个实施方案，将蒸汽注入外部通风回路中。

[0062] 根据一个实施方案，蒸汽是干蒸汽。

[0063] 根据一个实施方案，在步骤c)，对获自前一步骤的制品施以干蒸汽暴露(=100%水分子)处理和任选施以调节的(较低的)的水分子量的进一步处理。

[0064] 根据一个实施方案，通过比例-积分-微分控制器调节蒸汽注射。

[0065] 本发明还提出能通过本发明的方法获得的自粘合制品，其包含至少基材和粘合剂层，其中所述粘合剂层的涂布重量包括在600至1500克/平方米。

[0066] 根据一个实施方案，该粘合剂层的涂布重量包括在800至1300克/平方米。

[0067] 根据一个实施方案，该粘合剂层进一步用离型衬层覆盖。

[0068] 根据一个实施方案，该基材的背面是不粘层。

[0069] 根据一个实施方案，该基材是胶带。

[0070] 本发明还提出将本发明的自粘合制品粘合到表面上的方法，其包含步骤：

a)在存在保护性不粘层时除去所述层；

b)将所述制品施加到表面上；和

c)在所述制品上施加压力。

- [0071] 根据一个实施方案,该自粘合制品与表面的粘合的特征在于在环境温度下在1kg下的抗剪切强度高于10分钟,优选高于1天,更优选高于10天。
- [0072] 本发明的一个优点是生产均匀交联的自粘合制品。
- [0073] 本发明的另一优点是生产可以在离开生产线后直接调节的自粘合制品。
- [0074] 本发明的另一优点是生产在生产线上出口具有优异抗剪切强度的自粘合制品。
- [0075] 本发明的另一优点是仅使用一道涂布法生产高涂布重量的粘合剂。

附图说明

参照下列附图描述本发明:

图1显示市售炉的图。

- [0077] 图2显示Caroll型驱动装置的视图。
- [0078] 图3显示具有Caroll型驱动装置的气候室的截面图。
- [0079] 图4代表Caroll型驱动装置的辊和支承辊。
- [0080] 图5显示根据本发明的一个实施方案的方法的示意图。
- [0081] 图6是通过根据本发明的方法的一个实施方案获得的自粘合制品的示意图。
- [0082] 图7是通过根据本发明的方法的另一实施方案获得的自粘合制品的示意图。
- [0083] 图8a和图8b是通过根据本发明的方法的另一实施方案获得的自粘合制品的示意图。
- [0084] 图9是通过根据本发明的方法的另一实施方案获得的自粘合制品的示意图。

具体实施方式

现在更详细描述本发明(除非另行具体指明,否则在下文中术语驱动也包括引导)。

- [0086] 图2显示Caroll型驱动装置(1)的视图。这种类型的驱动装置以其发明人命名并用于许多工业,特别是办公设备和介质(纸、纸板等)的“冲孔”或横向切割以便它们运输(传送、齿轮传动)、检测(机械传感器或光学检测)、自动化等。切刀(2)在此显示在一侧上,但也可以在中部,或对于超宽膜或大卷轴宽度而言,有多个切刀。
- [0087] 接收根据本发明的粘合剂层的载体膜因此用Caroll型图样(cutout)穿孔。可以在大多数载体:用不粘材料处理(处理过的硅酮或高岭土)的纸、标签纸、热塑性膜(聚烯烃、聚酯、聚酰胺等)上以高速(>100米/分钟)制造这样的图样。
- [0088] 可以通过传统线性或旋转系统(冲模/模头类型)或通过带有可拆除板的旋转切割磁性圆筒系统(耗材板位于磁性圆筒上,该磁性将板固定在圆筒上)进行切割。用磁性圆筒和可拆除板旋转切割能够快速改变工具加工、改变穿孔的设计并可以与废料清除系统(压缩空气、抽吸)结合。由此通常使该穿孔膜和操作环境保持清洁(在不存在有效抽吸的情况下,冲孔产生的极轻孔屑由于静电作用倾向于附着到表面上)。
- [0089] 用磁性圆筒和可拆卸板旋转切割适合频繁改变卷轴宽度。这种切割能够通过定心或在一个边缘自动调节(在辊的一个边缘校准)快速调节路径。
- [0090] 通过这种切割,获得意在承接用于沉积无溶剂的可交联粘合剂的膜。通过Caroll型驱动装置在该室中驱动或引导这种膜载体。
- [0091] 图3以举例的方式显示带有Caroll型驱动装置的气候室(3),其紧凑性质显而易

见。对于25米的有用炉长度,占地长度小于2米或甚至小于1.5米(高度规格大约2至3米)。在气候室中的停留时间相当于根据现有技术状况的只有单通道的25米干燥器。这种紧凑性提供与传统线性干燥器相比改进的热和湿度控制。在所示室中,膜形成平行环路(平行波纹)。辊/轮的间距导致形成锯齿形(锯齿形波纹)。

[0092] Carol1型驱动装置的存在因此能使粘合剂涂布面转向驱动轴,但不存在接触炉的固定或活动部件的在至少一部分程序中发粘的粘合剂涂布面。

[0093] 该Carol1型驱动装置(和/或导向装置)可以是不同类型的。通常,这些是配有嵌在胶带(6)的孔中的钉(5)的辊或轮(4)。可为孔提供各种形状(圆形、正方形或任何其它形状),或也可以是只在合适的载体上的摩擦足以驱动或以中等水平驱动。所述辊或轮可以自由运行,该膜简单地通过牵引系统移出气候室。所述辊或轮可以完全或仅部分(在上部和/或下部和/或中部)机动。所述轮也用于引导膜和/或防止膜传送过程中的振动。轮的机动化可以是同步的,以管理膜张力和避免断裂。

[0094] 当膜中的Carol1孔的切割与炉直接相关地进行时,可以根据所需宽度调节Carol1辊之间的距离。轮之一可以固定在轴上,同时根据在膜上制成的Carol1孔的位置控制与外轮(或如果适用,中间轮)的间距。该轮随后可以在轴上平移以适应穿孔膜的宽度。

[0095] 在图3的实施方案中和在单面粘合剂涂布的情况下,上辊(7)可以是标准的,即实心的。实际上,由于该膜的內面未涂布粘合剂,其可以安置在标准圆筒上。

[0096] 室中的条件可根据粘合剂的性质改变。通常,如相对湿度一样,调节温度以获得粘合剂的交联。该室中的温度因此通常包括在50℃至200℃,优选80℃至160℃,有利地100至150℃;该温度也考虑到膜的性质(膜的化学性质和厚度)。有利地控制可控或不可控的相对湿度,其通常包括在30至90%RH,优选大约50%RH。在100%热固化的粘合剂体系的情况中也可以仅调节温度,或在100%湿固化的粘合剂体系的情况下可以仅调节湿度。通常,粘合剂体系是热和湿固化的。

[0097] 也可以在室中提供挡板,以限定室内的不同区域。可以在室中的不同区域中提供不同条件,特别是温度。

[0098] 如果需要,以各种方式进行温度和湿度调节。加热可以是内部或外部的,通常外部的。可以提供抽气装置以改进该调节,因为甚至低流量也有用于此目的。也仍然可以在避免形成载体的膜上冷凝的同时注入蒸汽(如果必要,干蒸汽)。

[0099] 在该室的操作中,进入该室的膜可有利地预热以直接获益于炉效率(炉内的第一米然后用于交联而非提高膜的温度)。

[0100] 也可以如图4中所示提供支承辊(4a)(和如图3中所示)。支承辊的存在可通过疏远(distancing)机动化而用于驱动用途,也可允许导向,也有助于避免撕裂和/或压曲(辊之间起皱)。所示(任选)补充的锥形也可以通过在辊之间施加压力而通过机械调节张紧(加宽)膜。

[0101] 本发明还允许在两面上都双施加粘合剂或双涂布。这对双粘合剂层有用,一面上一个粘合剂层,因为这两个粘合剂层的组成可以相同或不同。这在膜另一面上施加不粘层(称作“离型”层)的情况中也有用。实际上,通常必须提供不粘层以便能卷绕已经接收粘合剂的膜。一种可能性在于用例如硅酮乳剂涂布另一面,以便在卷绕过程中膜除粘合剂层外还存在这种不粘硅酮层。在现有技术状况中,必须用复杂的张力辊系统将膜翻面并将带有

硅酮涂层的膜送回干燥器,其操作的控制展现出进一步的问题。

[0102] 在离开该室或炉时,通过切割(按尺寸修整、纵切(slitting))除去横向(或视情况而定,可以中间)穿孔区。生成的废料(5至7%的规格)随后再循环。与该方法的这一部分相关的成本相当于与横向切割相关的现行成本。横向切割实际上必要,因为目前不可能用粘合剂实际涂布100%的有用表面积,在实践中同样不可能实现在一个装置中生产的所有制品的胶带或标签的宽度的完美重现性(multiple)。10%规格或甚至更大的切屑比是常见的。

[0103] 具有Caroll型驱动装置的室的入口和出口可以在相同侧、相反侧或相邻侧上。确定入口和出口的灵活性可以在传统上需要两个操作器的生产线上为各种操作仅提供一个操作器。

[0104] 本发明还涉及包括Caroll型驱动系统的室。该室因此包括使用Caroll型驱动轮或辊的多个张力辊的系统。

[0105] 根据本发明的一个实施方案,该气候室进一步包括能使温度保持在50°C至200°C之间的加热装置。

[0106] 根据本发明的一个实施方案,该气候室进一步包括能使相对湿度保持在30%至90%RH之间的湿度控制装置。

[0107] 可以使用任何类型的构成载体的膜,例如聚乙烯、聚丙烯、聚酯(例如PET)、聚酰胺。

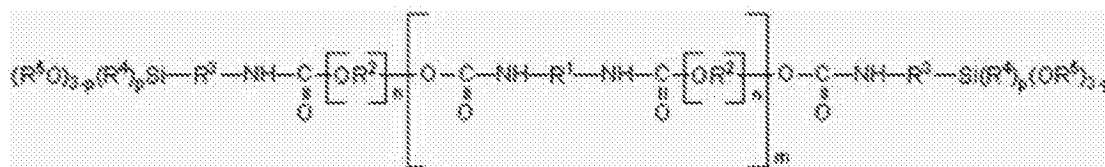
[0108] 涂布在膜上的粘合剂是无溶剂的可交联PSA粘合剂。可以提到作为专利申请EP0106330、CA2554743和W009/106699的主题的粘合剂。也可以提到作为申请人名下的提交号为07/09027(作为FR2925517和W02009106699公开)和09/06194的法国申请的主题的粘合剂,它们的内容以引用的方式并入本文。

[0109] 该粘合剂特别是聚氨酯-或聚醚-基粘合剂。这样的粘合剂可包含:

- 20至85%的含有2个可水解烷氧基硅烷型端基的聚氨酯或聚醚;
- 15至80%的相容性增粘树脂;和
- 0.01至3%的交联催化剂。

[0110] 该热可交联的粘合剂组合物优选包含40至65%聚氨酯或聚醚和35至60%增粘树脂。

[0111] 根据一个实施方案,该粘合剂组合物包含含有2个可水解烷氧基硅烷型端基并具有式(Ia)的聚氨酯:



其中:

-R¹代表包含5至15个碳原子的烃-基二价基团,其可以是芳族或脂族的、直链、支链或环状的;

-R²代表包含1至4个碳原子的直链或支链亚烷基二价基团;

-R³代表包含1至3个碳原子的直链亚烷基二价基团;

$-R^4$ 和 R^5 相同或不同,各自代表具有1至4个碳原子的直链或支链烷基,当有几个 R^4 (或 R^5)基团时,这些可能相同或不同;

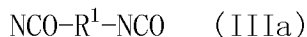
$-n$ 是使得式 $-[OR^2]_n-$ 的聚醚嵌段的数均分子量包括在300Da至30kDa的整数;

$-m$ 是使得式(Ia)的聚合物的数均分子量包括在600Da至60kDa的整数;

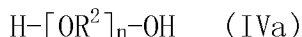
$-p$ 是等于0、1或2的整数。

[0112] 根据本发明的组合物中所含的式(Ia)的聚氨酯可根据下列方法获得。

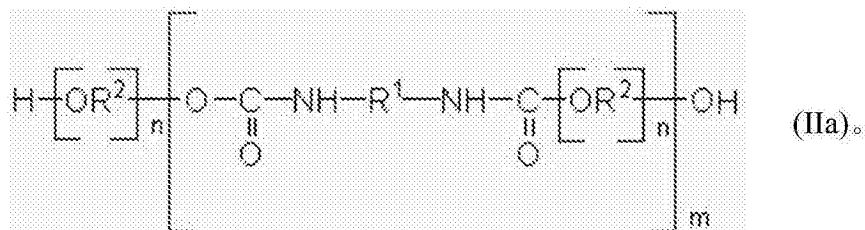
[0113] 在第一步骤中,通过使1摩尔式(IIIa)的二异氰酸酯:



与大约2摩尔式(IVa)的聚醚二醇反应,这相当于等于大约0.5的NCO/OH官能团数量比:

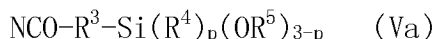


制备包含2个羟基端基并具有式(IIa)的聚氨酯:



[0114] 该反应在包括在60至90°C的温度下,任选在催化剂存在下进行大约2至8小时的时间。

[0115] 在第二步骤中,式(IIa)的聚氨酯通过与式(Va)的异氰酸根合硅烷:

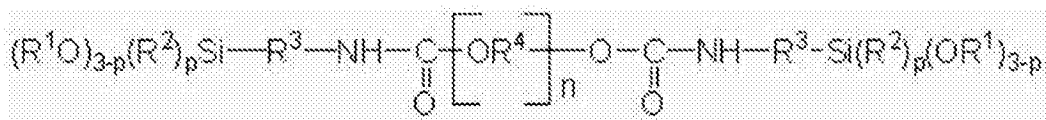


以每2摩尔式(Va)的化合物大约1摩尔式(II)的聚氨酯的比率的甲硅烷基化反应来转化成式(Ia)的聚氨酯。

[0116] 这两个合成步骤在无水条件下进行以避免烷氧基硅烷基团的水解。用于进行这些反应的典型温度范围为30°至120°C,更特别为60至90°C。可以毫无困难地考虑相对于之前给出的化学计量的轻微改变,但条件是在第一步骤(式IIa的聚氨酯的合成)中不超过10%,在第二步骤(式Ia的聚氨酯的合成)中不超过2%。

[0117] 关于具有烷氧基硅烷型端基的式(Ia)的聚氨酯的制备的进一步细节,参考欧洲专利EP 0 931 800。

[0118] 根据另一实施方案,该粘合剂组合物包含含有2个可水解烷氧基硅烷型端基、具有25至40Pa.s的在23°C下测得的粘度并具有式(Ib)的聚醚:



其中:

$-R^1$ 和 R^2 ,相同或不同,各自代表具有1至4个碳原子的直链或支链烷基,当有几个 R^1 (或 R^2)基团时,这些可以相同或不同;

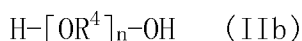
$-R^3$ 代表包含1至6个碳原子的直链或支链亚烷基二价基团;

$-R^4$ 代表包含1至4个碳原子的直链或支链亚烷基二价基团;

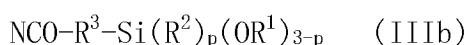
$-n$ 是使得式(I)的聚合物的数均分子量 M_n 包括在20Da至40kDa的整数;

-p是等于0、1或2的整数。

[0119] 根据本发明的组合物中所含的式(Ib)的聚合物可通过使式(IIb)的聚醚二醇：



与式(IIIb)的异氰酸根合硅烷：



以每2摩尔式(IIIa)的化合物大约1摩尔式(IIb)的聚醚二醇的比率反应获得。

[0120] 式(IIb)的聚醚二醇可广泛商业购得，式(IIIb)的异氰酸根合硅烷也是如此。以举例的方式可以提到可以以名称**Geniosil**[®]GF 40获得的 γ -异氰酸根合-正丙基三甲氧基硅烷或可以以商品名**Geniosil**[®]XL 42获得的 α -异氰酸根合-正甲基-甲基二甲氧基硅烷，两者均可获自Wacker公司。

[0121] 这种合成步骤在无水条件下进行以避免烷氧基硅烷基团的水解。用于进行这种反应的典型温度范围为30°至120°C，更特别为60至90°C。可以毫无困难地考虑相对于之前给出的化学计量的轻微改变，但条件是其不超过2%。

[0122] 式(Ib)的聚醚也可购得。

[0123] 该树脂是具有包括在200Da至5kDa的数均分子量的相容性增粘树脂，其选自能如下获得的树脂：

-(i)通过萘烯烴和酚在弗里德-克拉夫茨催化剂存在下的聚合，或

-(ii)通过 α -甲基苯乙烯的聚合和任选通过与酚反应。

[0124] 关于根据本发明的组合物中可包含的增粘树脂，术语“相容性增粘树脂”是指当以50%/50%比例与式(I)的聚合物混合时产生基本均匀混合物的增粘树脂。此类树脂可购得，在能够通过上述定义的方法(i)和(ii)获得的那些中得到，可以提到下列产品：

-方法(i)：可获自DRT公司的分子量Mn为大约870Da的**Dertophene**[®] 1510；可获自相同公司的分子量Mn为大约630Da的**Dertophene**[®] H150；可获自Arizona Chemical公司的分子量Mn为大约1200Da的**Sylvarez**[®] TP 95；

-方法(ii)：可获自Cray Valley公司的**Norsolene**[®] W100，其在没有酚的作用下通过 α -甲基苯乙烯的聚合获得，数均分子量为900Da；也可获自Arizona Chemical公司的分子量Mn为大约1740Da的**Sylvarez**[®] 510，其获得方法包括酚的作用。

[0125] 本发明的组合物中可用的交联催化剂可以是本领域技术人员已知用于硅烷醇缩合的任何催化剂。作为这类催化剂的实例，可以提到钛的有机衍生物，如乙酰丙酮化钛(可以以名称**TYZOR**[®] AA75购自DuPont公司)，铝的有机衍生物，如铝螯合物(可以以名称**K-KAT**[®] 5218购自King Industries公司)，胺的有机衍生物，如1,8-重氮基双环[5.4.0]十一-7-烯或DBU。

[0126] 根据本发明的热可交联的粘合剂组合物可以通过包括下列步骤的方法制备：

-在不存在空气的情况下，优选在惰性气氛下在包括在50至170°C，优选100至170°C的温度下混合式(I)的聚合物与一种或多种增粘树脂的步骤；然后

-将所述混合物冷却至50至90°C范围，有利地大约70°C的温度的步骤；然后

-向所述混合物中掺入催化剂,和如果适当,干燥剂和其它任选组分的步骤。

[0127] 该涂布步骤以标准方式在已知涂布装置,例如唇式或帘式喷嘴中或用辊进行。其使用每单位面积3至500克/平方米,优选10至250克/平方米范围的粘合剂组合物的重量。可用于该载体层的材料是例如纸或如上所述具有一层或多层的聚合物材料膜。

[0128] 交联所需的时间可以在宽界限内改变,例如1秒至10分钟,优选30秒至5分钟。随之调节在气候室中的停留时间。

[0129] 这种热交联步骤在聚氨酯或聚醚的聚合物链之间和在水分的作用下产生硅氧烷型键,其导致形成三维聚合物基体。以这种方式交联的粘合剂组合物是赋予用其涂布的载体所需的粘合性(adhesivity)和粘性(tack)的压敏粘合剂。

[0130] 本发明不限于无溶剂的可热交联的热熔体粘合剂涂布的描述,而是可用于其它领域,例如纸的粘合剂涂布和通常在该过程中的某一点接收粘合材料涂布的膜形式的载体的输送(传送,传递)。在这种领域中,试图避免粘合剂部分与装置的任何接触。可以提供采用Caroll型驱动原理的积储器(accumulator)。

[0131] 本发明的另一目的涉及装置,其包括:

- 在膜上涂布粘合剂组合物的装置,
- 根据本发明的气候室,
- 用于将涂有该粘合剂组合物的膜引入气候室的驱动装置。

[0132] 根据本发明的一个实施方案,该装置进一步包括在气候室出口施加离型衬层的装置。

[0133] 根据本发明的一个实施方案,该装置进一步包括在气候室出口的粘合剂胶带卷绕装置。

[0134] 本发明提供包括至少基材和粘合剂层的自粘合制品的制造方法,所述方法包含步骤:

a)在包括在20至160°C的温度下调节至少包含含甲硅烷基的聚合物、增粘树脂和催化剂的粘合剂组合物;

b)将所述粘合剂组合物涂布到:

- b1)至少一部分基材上;或
- b2)不粘载体上;

c)对步骤b)获得的制品施以包括在20至200°C的温度和其中5至100%的分子是水分子的湿润气氛;和

如果选择b2),随后

d)将基材在步骤c)之前沉积到粘合剂组合物上或在步骤c)之后沉积到粘合剂层上。

[0135] 本文所用的术语“自粘合制品”意在包括可以仅通过用手或用设备施压作用粘附到表面上而不使用额外粘合剂的任何制品。“自粘合制品”也被理解为是压敏粘合剂。这些制品旨在暴露出PSA表面以粘附到其它表面上,从而封闭、保存、固定或简单固定暴露的形式、标识、图片或信息。这些制品可用于许多领域,如医疗、包装、机动车或建筑领域。它们可以根据它们的最终用途成型,例如为胶带形式,如工业胶带、DIY胶带、单面或双面胶带、由单或多或无载体制成的双面胶带、由特殊载体如开孔或闭孔泡沫、网格或复合材料或织物或挤出或层压网制成的胶带,或标签、绷带、伤口敷料、PSA涂布的厚垫、道路标记胶带或标

签、图形艺术PSA膜形式。

[0136] “基材”被理解为是在根据本发明的制品中被粘合剂组合物涂布的载体层。基材可具有任何形状,但包含至少一个大致平整的面,在其上涂布粘合剂层并可将其施加到要粘附在其上的表面上。该基材可具有两个相同或不同的面,具有相同或不同的化学性质和/或相同或不同的机械性质,以根据它们的最终用途适应许多自粘合制品形状。

[0137] 该基材可基于可根据制造PSA制品,如胶带或标签制品的需要使用的任何种类的材料。例如,聚丙烯、聚乙烯和纸是此类载体的基本原料,以及可通过此类制品操作的任何可用的塑料或纤维网;织物、金属纤维或玻璃纤维基材料也可用于一些用途。根据本发明的一个实施方案,该基材是基于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的载体。

[0138] 根据一个实施方案,基材的一面粘住粘合剂层(正面),另一面进一步被不粘层,例如在硅化处理的材料中制成的层覆盖(背面)。在这种情况下,由于在该基材的背面上存在不粘层,所得自粘合制品可以容易地卷绕获得。所述不粘层没有粘附到粘合剂层上,以致在不粘层与粘合剂层之间没有粘合剂转移。根据另一实施方案,处理基材的一面(背面)以不粘。所述基材具有与被不粘层覆盖的基材相同的优点。

[0139] 根据一个实施方案,该载体是格或网或无纺材料。在这种情况下,粘合剂层存在于载体的一个表面上,但也可由于载体的多孔性质而在其施加过程中渗透到载体内以使制成基材的纤维完全被该粘合剂组合物涂布。在这种情况下,优选在该粘合剂层或粘合剂组合物上存在离型衬层。

[0140] 根据另一实施方案,所述基材是离型衬层。在用于粘附其上而施加到表面上之前要除去该离型衬层。离型衬层(也称作保护性不粘层)优选由硅化处理的膜或纸制成,例如所述层基于交联聚二甲基硅氧烷基材料。这种离型衬层通常具有大约1微米的厚度。根据一个实施方案,该离型衬层可具有两个不同表面;所述表面可以采用两种不同材料制成。

[0141] 该基材也可以通过任何技术预处理,如等离子体、电晕处理或摩擦或预涂布,以改变表面张力,或一般而言,有助于赋予最终组装件任何特征。

[0142] 本文所用的“粘合剂层”是在该方法结束时获得的固化粘合剂组合物。根据本发明的粘合剂组合物优选是任何热熔体粘合剂,即在高于50°C,优选70°C,更优选90°C的温度下施加,而没有显著量的溶剂(通常少于基于材料总重量计的5重量%),在玻璃板上具有在至少部分固化甲硅烷基化官能后最少0.039N/cm的代表PSA性能的环形初粘力(loop tack),优选无残留。所述粘合剂组合物包含至少5重量%的具有包括在100至250,000g/mol,优选200至80,000g/mol,优选500至60,000g/mol的平均分子量和含有0.01至4mol/kg,优选0.1至3.5mol/kg的甲硅烷基化官能的化学结构的低聚物或聚合物或大分子。

[0143] 在本文中,“固化”被理解为是“交联”。

[0144] 根据本发明,“粘合剂组合物”是无溶剂的可交联压敏粘合剂(PSA)。这种组合物至少包含聚合物或聚合物混合物、增粘树脂或增粘树脂混合物和催化剂的混合物。

[0145] 该聚合物是含甲硅烷基的聚合物,其没有显著量的溶剂,通常少于基于该材料总重量计的5重量%。“含甲硅烷基的聚合物”是指具有包括在200至80,000g/mol,优选500至60,000g/mol的平均分子量并具有包含0.1至4mol/kg的甲硅烷基化官能的化学结构的低聚物或聚合物或大分子。所述甲硅烷基化官能可以接枝在该聚合物末端或聚合物链的任何部分。“甲硅烷基化官能”是指具有下式(I)的官能:



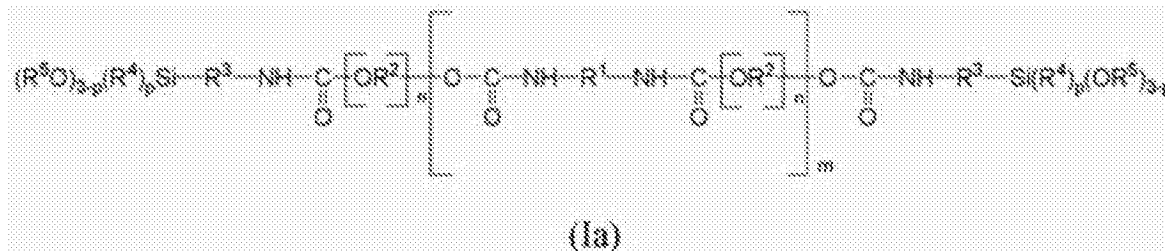
其中：

R^4 和 R^5 相同或不同，各自代表具有1至4个碳原子的直链或支链烷基，当有几个 R^4 (或 R^5)基团时，这些可以相同或不同，

p 是等于0、1或2的整数。

[0146] 根据一个实施方案，本发明的粘合剂组合物是文献W0 2009/106699或EP 2 336 208中描述的类型。

[0147] 根据一个实施方案，该粘合剂组合物包含具有下式(Ia)的甲硅烷基封端的聚氨酯：



其中：

R^1 代表包含5至15个碳原子的烃-基二价基团，其可以是芳族或脂族的、直链、支链或环状的，

R^2 代表包含1至4个碳原子的直链或支链亚烷基二价基团，

R^3 代表包含1至3个碳原子的直链亚烷基二价基团，

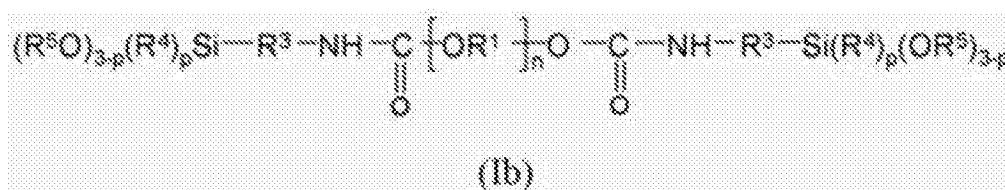
R^4 和 R^5 相同或不同，各自代表具有1至4个碳原子的直链或支链烷基，当有几个 R^4 (或 R^5)基团时，这些可以相同或不同，

n 是使得式 $-\text{[OR}^2\text{]}_n-$ 的聚醚嵌段的数均分子量为300Da至30kDa的整数，

m 是使得式(Ia)的聚合物的数均分子量为600Da至60kDa的整数；

p 是等于0、1或2的整数。

[0148] 根据另一实施方案，该粘合剂组合物包含具有下式(Ib)的甲硅烷基封端的聚醚：



其中：

R^1 代表包含1至4个碳原子的直链或支链亚烷基二价基团，

R^3 代表包含1至6个碳原子的直链亚烷基二价基团，

R^4 和 R^5 相同或不同，各自代表具有1至4个碳原子的直链或支链烷基，当有几个 R^4 (或 R^5)基团时，这些可以相同或不同，

n 是使得式(Ib)的聚合物的数均分子量为20Da至40kDa的整数，

p 是等于0、1或2的整数。

[0149] 关于根据本发明的组合物中包含的一种或多种增粘树脂，术语“相容性增粘树脂”是指当以50重量%/50重量%比例与该聚合物混合时产生基本均匀共混物的增粘树脂。该

树脂有利地选自：

- (i)通过萜烯烃和酚在弗里德-克拉夫茨催化剂存在下的聚合获得的树脂；
- (ii)通过包括[α]-甲基-苯乙烯的聚合的方法获得的树脂，所述方法可以还包括与酚反应；
- (iii)天然或改性松香，例如从松脂中提取的松香、从树根中提取的木松香，以及它们的氢化、二聚、聚合或被一元醇或多元醇(如甘油)酯化的衍生物；
- (iv)通过衍生自石油馏分的具有大约5、9或10个碳原子的不饱和脂族烃的混合物的氢化、聚合或共聚(与芳烃)获得的树脂；
- (v)通常由萜烯烃，例如单萜(或蒎烯)在弗里德-克拉夫茨催化剂存在下的聚合获得的萜烯树脂；
- (vi)基于天然萜烯的共聚物，例如苯乙烯/萜烯、[α]-甲基苯乙烯/萜烯和乙烯基甲苯/萜烯；或
- (vii)在100°C下的粘度小于100Pa.s的丙烯酸树脂。

[0150] 此类树脂可购得，在上述定义的类型(i)、(ii)和(iii)的那些中，可以提到下列产品：

(i)类树脂：可获自DRT的分子量Mn为大约870Da的 DERTOPHENE® 1510；可获自相同公司的分子量Mn等于大约630Da的 DERTOPHENE® H150；可获自Arizona Chemical的 SYLVAREZ® TP2040HME；可获自Arizona Chemical的分子量Mn为大约1200Da的 SYLVAREZ® TP 95；

(ii)类树脂：可获自Cray Valley的 NORSOLENE® W100，其在没有酚的作用下通过[α]-甲基苯乙烯的聚合获得，数均分子量为900Da；也可获自Arizona Chemical的分子量Mn为大约1740Da的 SYLVAREZ® 510，其生产方法还包括添加酚；

(iii)类树脂：SYLVALITE® RE 100，其是可获自Arizona Chemical并具有大约1700Da的分子量Mn的季戊四醇松香酯。

[0151] 根据一个优选实施方案，使用选自(i)或(ii)类的树脂作为树脂。

[0152] 根据另一优选实施方案，使用(iii)类树脂，优选松香酯作为树脂。

[0153] 本发明的组合物中可用的固化催化剂可以是本领域技术人员已知用于硅烷醇缩合的任何催化剂。作为这类催化剂的实例，可以提到钛的有机衍生物，如乙酰丙酮化钛(可以以名称 TYZOR® AA75购自DuPont)，铝的有机衍生物，如铝螯合物(可以以名称 K-KAT® 5218购自King Industries)，胺的有机衍生物，如1,8-重氮基双环[5.4.0]十一-7-烯或DBU。

[0154] 根据一个优选实施方案，该可固化粘合剂组合物包含40至65%的含甲硅烷基的聚合物和35至60%的一种或多种增粘树脂。

[0155] 任选地，根据本发明的粘合剂组合物还可包含与含甲硅烷基的聚合物结合的常用于制备HMPSA类的热塑性聚合物，如乙烯乙酸乙烯酯(EVA)或苯乙烯嵌段共聚物。

[0156] 根据本发明的可固化粘合剂组合物还可包含最多3%的可水解烷氧基硅烷衍生物作为干燥剂，优选三甲氧基硅烷衍生物。这种试剂有利地延长根据本发明的组合物在其使用之前在储存和运输过程中的贮存寿命。可以提到例如可以以商品名 SILQUEST® A-174获

自USMomentive Performance Materials Inc.的[γ]-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0157] 根据本发明的粘合剂组合物还可包含增塑剂,如邻苯二甲酸酯或苯甲酸酯、石蜡油和环烷油(如来自Esso的PRIMOL®352)或聚乙烯均聚物的蜡(如来自Honeywell的A-C®617)或聚乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的蜡,或颜料、染料或填料。

[0158] 最后,在根据本发明的组合物中优选包括0.1至2%的量的一种或多种稳定剂(或抗氧化剂)。引入这些化合物以防止该组合物因与能通过热或光的作用形成的氧反应而降解。这些化合物可包括捕集自由基的主抗氧化剂,特别是取代酚,如来自Ciba的IRGANOX®1076。主抗氧化剂可以独自使用,或与其它辅助抗氧化剂或紫外线稳定剂组合使用。

[0159] 该粘合剂组合物在包括在20至160°C的温度下调节。这种步骤通过任何已知方法进行,如通过混合和如果必要,通过在鼓式卸载机中加热该粘合剂组合物。

[0160] 然后,将调节过的粘合剂组合物涂布到基材的至少一部分上或不粘载体上。

[0161] 该不粘载体可以是用于使粘合剂组合物循环的卷绕/退卷系统的传送带或在自粘合制品的制造过程中用于临时负载粘合剂组合物而不粘着到其上的任何不粘载体。

[0162] 根据选项b2),在最终基材与这种粘合剂组合物/层接触之前使用不粘载体作为粘合剂组合物/层的临时载体。

[0163] 在涂布到不粘载体上的情况下,随后在固化步骤之前或之后在粘合剂组合物或粘合剂层上沉积至少一个基材。

[0164] 在涂布到基材上的情况下,可以涂布到至少一部分基材上,优选涂布到至少50%基材,更优选至少75%基材,再更优选至少95%基材上。

[0165] 在将基材沉积到粘合剂组合物或粘合剂层上(步骤d)的情况下,该粘合剂组合物或粘合剂层覆盖至少50%基材,优选至少75%基材,再更优选至少95%基材。

[0166] 使用已知涂布装置,例如唇式模头或帘式模头或辊进行涂布步骤。根据本发明的一个实施方案,涂布到基材上或涂布到不粘载体上的粘合剂组合物的量包括在10至1500克/平方米,优选50至1400克/平方米,更优选600至1300克/平方米。

[0167] 根据一个实施方案,在至少一部分离型衬层上进行粘合剂组合物的涂布。根据这种实施方案,固化后获得的粘合剂层在其内没有任何载体的情况下具有足够的机械抗性。实际上,在移除离型衬层并施加到用于在其上粘附的表面上后,只有粘合剂层留在该表面上;该粘合剂层具有足以在不存在基材的情况下确保其粘合功能的机械抗性。

[0168] 根据一个实施方案,该基材是离散形式,如格或网或无纺材料。在这种情况下,可以使该基材与软或液体粘合剂组合物接触以使其被固化后的粘合剂层包围。离散形式的基材,如格或网或无纺材料的使用能够制造不用任何特定设备也容易切割的自粘合制品。

[0169] 根据制品的所需用途调节涂布重量。低涂布重量可以以高生产率极快制造,因为其需要的固化时间短。相反,如果要粘附的表面不平整或不规则,具有高涂布重量的粘合剂膜是合意的;也可以通过高涂布重量的粘合膜填补平面接点。

[0170] 本发明特别显著的在于,其允许粘附到不平整或不规则的表面上。用高重量的粘合剂涂布基材或不粘载体的可能性允许粘附到不规则的表面上,如闭孔或开孔泡沫表面、网状或格状表面、类似的结构化纤维制成的表面,如织物片、非结构化/无规纤维制成的表

面,如无纺布,以及编织金属(braided metal)、浮雕表面和曲面,无论是由塑料还是金属或复合材料制成,以及半光和无光金属和上漆或上清漆或印刷表面。这一描述不是限制性的,也涉及基材本身的材料或表面状态。在施加于制品上的压力下,该粘合剂层会填补表面中的孔隙或不平整处的空间。

[0171] 优选均匀涂布到基材或不粘载体上,但该涂层也可以适应最终制品的所需形状。

[0172] 根据一个实施方案,在基材两面的至少一部分上进行粘合剂组合物的涂布。如果基材两面都涂布,两面上的粘合剂组合物可以相同或不同,两面上的涂布重量可以相同或不同。

[0173] 根据本发明的另一实施方案,该自粘合制品包含施加到基材的一面或两面的至少一部分上的粘合剂层,所述一个或多个粘合剂层任选被离型衬层覆盖。离型衬层优选由硅化处理的膜或纸制成,例如所述层基于交联聚二甲基硅氧烷基材料。通常,这种离型衬层具有大约1微米的厚度。根据一个实施方案,该自粘合制品包括包围该粘合剂组合物的两个离型衬层。在这种情况下,这两个离型衬层都由类似或不同的材料制成和/或它们可具有相同或不同的厚度。

[0174] 根据一个实施方案,将基材置于卷绕/退卷系统上。所用卷绕/退卷系统优选包含几个夹紧点,它们一起协作以确保沿卷绕/退卷路线的膜正确平行、边缘匹配和退卷辊的完美张力和方向(aspect),没有隧穿、套叠、起皱或任何不想要的缺陷。

[0175] 优选在包括在40至150°C的温度下进行该涂布。

[0176] 然后对涂布的粘合剂组合物施以包括在20至200°C,优选30至180°C,更优选40至160°C的温度和其中5至100%的分子,优选10至90%的分子,更优选15至70%的分子是水分子的湿润气氛。然后进行粘合剂组合物的固化。根据粘合剂组合物的性质,调节固化时间。

[0177] 根据另一实施方案,本发明的方法进一步包含步骤e),其中对粘合剂组合物仅施以包括在20至200°C,优选30至180°C,更优选40至160°C的温度。步骤e)中的温度可以与步骤c)中的温度相同或不同。

[0178] 在至少一部分基材上进行涂布b)的情况下,在步骤c)后进行进一步任选步骤e)。

[0179] 在不粘载体上进行涂布b)的情况下,也在步骤c)后进行进一步任选步骤e),但这种步骤e)可以在将基材沉积到粘合剂层上的步骤d)之前或之后进行。

[0180] 湿度水平表示为水的体积百分比,其相当于在一个体积单位中的水分子数除以分子总数。由于这种标度的线性性质,湿度水平容易使用标准设定点P.I.D.(比例-积分-微分)控制器显示和调节。可以用标准空气计算重量百分比,考虑将水分子占分子总数的百分比乘以系数0.622。W.Wagner等人在“International Steam Tables-Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97”中描述了关于在各种环境中的湿度水平的学术信息和一般信息。

[0181] 用于进行固化的装置可以是任何传统炉,其最初设计成通过除去任何溶剂量来干燥涂层,修改成能加热涂层和涂布的基材或不粘载体并达到固化本发明的涂料组合物所必需的温度和湿度条件。

[0182] 该装置是能使含水分的热空气流与涂布的材料接触一段时间的装置,以使该材料尽可能有效地变热和接收水分以达到目标固化状态和因此性能特征。该装置可以是开放或封闭的。

[0183] 根据本发明的一个实施方案,在通风装置中进行该固化步骤。通风装置优选具有外部通风回路。该外部通风回路优选包括热交换器。

[0184] 优选通过将蒸汽引入外部通风回路来调节湿度水平。根据一个实施方案,蒸汽是干蒸汽。

[0185] 根据一个实施方案,该装置是温度和湿度受控隧道。这种装置优选用于制造低涂布重量的粘合剂。

[0186] 根据本发明的一个实施方案,该装置是存在强制对流的炉。优选在具有热交换器的外部回路中进行加热。优选地,由于注入该炉的外部通风回路中的干蒸汽,将水分引入粘合剂组合物横穿的炉空间中。优选控制空气流速以保持炉中的空气层流和充分更新。

[0187] 该炉旨在促进水分子传递或扩散到涂布的材料中,以尽可能快地引发固化。

[0188] 根据一个实施方案,通过P.I.D.(比例-积分-微分)调节法调节蒸汽注射。例如,对于其中60%的分子是水分子的潮湿气氛,只要测得的湿度水平低于这一值就继续注射,并在测得的湿含量高于60%水分子值时停止。

[0189] 用于进行该方法的炉可以是可调节温度和水分含量的任何已知的炉。这些类型的炉已用于一些工业,如食品工业或灭菌工艺。

[0190] 在本发明的一个实施方案中,该炉可以由温度和水分含量受控的第一段和仅温度受控的第二段构成。

[0191] 在文献US 5,694,835中描述了湿度控制炉。在可用于食品工业的这样的炉中,温度超过100°C。

[0192] 在本发明的一个实施方案中,该炉包含“Caroll型”导向装置。

[0193] 优选地,在注入蒸汽的各段中,靠近基材或不粘载体的涂布表面放置湿度控制捕获器(captors)。例如,将来自Machine Applications Company Instruments公司的“MAC125水分分析仪”集成到P.I.D.调节系统中以控制和监测各段中的湿度水平。

[0194] 本发明的方法可以在分批法或连续法中实施。

[0195] 根据一个实施方案,该方法中所用的基材是胶带。

[0196] 根据本发明的一个实施方案,该自粘合制品意在制造标签、贴花或信函制品。在这种情况下,通过根据本发明的方法获得的自粘合制品需要通过一种或多种转化技术,如纵切、模切或基体剥离改性。

[0197] 图5示例根据本发明的方法的一个实施方案。粘合剂组合物8在鼓式卸载机9中在预定温度下调节。然后,将粘合剂组合物涂布到沉积在传送带10上并随其移动的PET胶带上。然后将涂布的基材引入炉11中,在此对所述涂布的基材施以特定温度和湿度条件。在炉出口处,将离型衬层12沉积到粘合剂层上以获得自粘合制品13,其可进一步卷绕。

[0198] 在根据本发明的方法结束时获得的自粘合制品可具有许多不同的形状。

[0199] 根据一个实施方案,将粘合剂层14涂布到基材15上(图6)。

[0200] 根据另一实施方案,可以将离型衬层12沉积到粘合剂层14上,所述粘合剂层14涂布到基材15上(图7)。

[0201] 根据一个实施方案,基材的一面17粘至粘合剂层14,基材的另一面18是不粘层,例如由硅化处理的材料制成的层。在这种情况下,粘合剂层14涂布到基材的粘附侧17上(图8a)。根据这种实施方案,该自粘合制品可以卷绕成卷(图8b)。

[0202] 根据另一实施方案,粘合剂层14可以被两个离型衬层12包围(图9)。

[0203] 根据本发明的方法,在生产线上出口获得的自粘合制品充分交联以便切割和卷绕而没有粘合剂涂层的任何渗液。

[0204] 由于本发明的方法,在仅一道涂布法后获得具有极高粘合剂涂布重量的自粘合制品。

[0205] 本发明还涉及能通过本发明的方法获得的自粘合制品,其包含至少基材和粘合剂层,其中所述粘合剂层的涂布重量包括在600至1500克/平方米,优选800至1300克/平方米。

[0206] 根据一个实施方案,该自粘合制品的基材是胶带。

[0207] 根据一个实施方案,该粘合剂层进一步用离型衬层覆盖。

[0208] 根据一个实施方案,该胶带的一面粘至涂布到所述面上的粘合剂层,而胶带的另一面(背面)经过处理以不粘,从而不会粘到粘合剂层上。在这种情况下,该自粘合制品容易卷绕而没有粘合剂层与胶带背面之间的任何转移。

[0209] 本发明还涉及将本发明的自粘合制品粘附到表面上的方法,其包含步骤:

- a)在存在所述离型衬层时除去所述离型衬层;
- b)将所述制品施加到表面上;和
- c)在所述制品上施加压力。

[0210] 根据本发明的粘附方法中存在的表面可以是任选具有一些孔隙或不平整的任何规则或不规则表面。该表面可以基于任何类型的材料,如塑料、纸、金属、混凝土、木材、灰泥或陶瓷,为网状或格状表面或结构化纤维制成的表面,如织物片、或非结构化/无规纤维制成的表面,如无纺布,或编织金属、或浮雕表面和曲面形式,无论是由塑料或金属或复合材料制成,或半光和无光金属或上漆或上清漆或印刷表面。

[0211] 这一描述不是限制性的,也涉及基材本身的材料或表面状态。

[0212] 该基材也可以通过任何技术预处理,如等离子体、电晕处理或摩擦或预涂布,以改变表面张力,或一般而言,有助于赋予最终组装件任何特征。对于一旦已经固化要通过粘合剂表面粘附的表面,可以考虑相同种类的处理。

[0213] 根据一个实施方案,该自粘合制品与表面的粘合的特征在于在环境温度下在1kg下的抗剪切强度高于10分钟,优选高于1天,更优选高于10天。

[0214] 本发明的自粘合制品具有极好性能,在生产线上出口直接获得这些性能。可以通过其剥离强度、其环形初粘力及其剪切强度评估自粘合载体的性能。对于工业应用,必须在生产线上出口获得容易和可以立即操作(例如在生产后1小时内)的产品。

实施例

[0215] 1)组合物的制备

通过首先将增粘树脂(SYLVAREZ® TP2040HME)在真空下引入玻璃反应器并加热至大约160°C,制备下表中出现的组合物。然后,一旦树脂充分熔融,加入含硅烷的聚合物(DESMOSEAL® S XP 2636或GENIOSIL® STP-E30)。

[0216] 该混合物在真空下搅拌15分钟,然后冷却至70°C。然后引入催化剂(K-KAT® 5218或TIB-KAT® 223)。该混合物保持在真空下并继续搅拌另外10分钟。

[0217] 在表1中描述了与实施例1至13对应的组合物。

[0218] 表1:粘合剂组合物

	DESMOSE AL S XP2636 (重量%)	STPE-30 (重量%)	Irganox 1010 (重 量%)	Irganox 245 (重 量%)	Kkat 5218 (重量 %)	Tib Kat 223 (重 量%)	Sylvarez TP 2040 HME (重 量%)
1	51		0.8	0.2	2		46
2	51		0.8	0.2	2		46
3	51		0.8	0.2	2		46
4	51		0.8	0.2	2		46
5	51		0.8	0.2	2		46
6	51		0.8	0.2	2		46
7	51		0.8	0.2	2		46
8	51		0.8	0.2	3		45
9	51		0.8	0.2	3		45
10		52	0.8	0.2		0.7	46.3
11		52	0.8	0.2		0.7	46.3
12		52	0.8	0.2		1.2	45.8
13		52	0.8	0.2		1.2	45.8
3							

[0219] 2)用所述组合物以包括在50至700克/平方米的涂布重量涂布的PET载体层的制备在鼓式卸载机中将1)中获得的组合物预热至接近100℃的温度,然后通过包含也在大约100℃下加热的喷嘴的加热压力软管排出。该加热软管连至喷嘴/施加器,该喷嘴与基材表面接触。然后通过喷嘴口排出粘合剂组合物并施加规则流量,没有不均匀的材料如胶凝或固体粒子。

[0220] 作为基材,使用厚度50微米且尺寸为20厘米×40厘米的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)矩形片,将其置于驱动机上。或者,可以将PET膜卷置于卷绕/退卷机上。

[0221] 在距机器上的喷嘴位置小于2米处放置装置的第一段,以进行该组合物的固化。

[0222] 实施例中所用的装置是:

- 标准通风炉(对比例1、2、5和6)或
- 连有蒸汽发生器并配有排气口的温度和湿度受控隧道(实施例3和4),或
- 具有再循环的循环空气的含水分通风炉(实施例7至13)。

[0223] 试验条件描述在表2中。

[0224] 表2:试验条件

	涂布重量 (克/平方米)	温度(°C)	停留时间 (秒)	湿度水平 (水分子%)
1	50	120	30	2
2	50	120	20	2
3	50	120	20	60
4	50	140	20	60
5	250	120	300	2
6	250	140	300	2
7	250	120	300	23
8	200	120	300	16
9	300	120	300	23
10	300	120	200	23
11	300	140	100	68
12	700	120	300	23
13	700	140	200	68

[0225] 对由此获得的粘合剂层施以下述试验。

[0226] 在不锈钢板上的180°剥离试验20分钟：

如FINAT Technical Manual,第6版,2001中公开的FINAT方法No.1中所述,通过在不锈钢板上的180°剥离试验评测粘合强度。FINAT是自粘合标签制造商和加工商的国际联合会(International Federation for Self-adhesive Label Manufacturers and Converters)。该试验的原理如下：

从之前获得的涂有该固化组合物的PET载体上切下矩形条带(25毫米×175毫米)形式的试样。该试样在制备后在23°C的温度和50%湿度气氛中储存24小时。随后将超过其长度的2/3固定到由不锈钢板构成的基材上。所得组装件在室温下放置20分钟,随后将其置于从未固定的矩形条带末端开始以180°的角度和以每分钟300毫米的分离速度剥离或脱粘该条带的拉力试验机中。该机器测量在这些条件下脱粘该条带所需的力。

[0227] 相应结果以N/cm表示并列在表3中。实施例2、5和6显示内聚破坏(CF),在粘合剂组合物内发生破坏。相反,实施例1、3、4和7至13显示干净的板(CP),这意味着交联足够高以避免破坏粘合接点。

[0228] 在不锈钢板上的180°剥离试验24小时：

在实施例1、3、4和7至13的粘合剂上进行与上文相同的试验,但在其制备后2天进行试验且该组装件在室温下放置24小时。

[0229] 相应结果以N/cm表示并列在表3中,其中也提到破坏特征。

[0230] 粘性试验(也称作环形试验)：

通过FINAT方法No.9中描述的环形初粘力试验评测粘性,其原理如下：

从之前获得的涂有该固化组合物的PET载体上切下矩形条带(25毫米×175毫米)形式的试样。该试样在制备后在23°C的温度和50%湿度气氛中储存24小时。接合该条带的两端以形成环,其粘合剂层向外。将两个接合端置于有可能前后运动的能够沿垂直轴施加300毫米/分钟的位移速率的拉力试验机的可活动颚(jaw)中。首先使以竖直位置放置的该环的下部与测得为25毫米×30毫米的水平玻璃板在每条边测量值为大约25毫米的正方形区域上接触。一旦发生该接触,倒转该颚的位移方向。粘性是该环从板上完全脱粘所需的力的最大值。

[0231] 相应结果以N/cm表示并列在表3中。表3中也指出破坏特征。实际上,当用通过实施例2、5和6的方法获得的制品进行试验时,残留物保持在板上;由于粘合剂残留物会例如在储存和运输过程中从制品转移到手指或环境表面上,这些类型的粘合剂不可用。相反,对实施例1、3、4和7-10而言,在试验结束时在玻璃板上没有残留物(CP)。

[0232] 粘合接点对23℃下的静态剪切的耐受时间:

通过测定该粘合接点对23℃下的静态剪切的耐受时间的试验在获得其后不多于1小时评测涂有该固化组合物的PET载体的粘合强度的稳定性。

[0233] 关于该试验,参考FINAT方法No.8。其原理如下:

在其制备后最多1小时,从之前制备的涂有该固化组合物的PET载体层上切下矩形条带(25毫米×75毫米)形式的试样。将位于该粘合条带末端的每条边25毫米的正方形部分固定到玻璃板上。使由此获得的试验板保持竖直位置并将未粘着的条带连接到1千克重物上。在该重量的作用下,确保该条带固定到该板上的粘合接点受到剪切应力。为了更好控制这种应力,实际上放置该试验板以相对于竖直呈2°角。

[0234] 记录该条带在这种应力作用下在粘合接点破坏后从该板上脱粘所需的时间。这种时间列在表中。

[0235] 相应结果显示表3中。实施例1、3、4和7至13的自粘合制品具有良好的抗剪切应力性,甚至在制品制备后仅1小时进行该试验;实际上,抗剪切应力性优于10天。相反,在对比例2、5和6的方法中,所得制品的抗剪切应力性不到1分钟。这种试验证实,在非加湿装置中,在固化步骤后获得的粘合剂层交联不足。

[0236] 粘合接点对90℃下的静态剪切的耐受时间:

在粘合剂上进行与上文相同的试验,但该试验在粘合剂制备后1天进行,并使处于1千克重量下的试验板保持在90℃的温度下。

[0237] 结果显示在表3中并证实该粘合剂层在含水分装置中的良好交联(实施例3、4、7至13)。

[0238] 表3: 试验结果

	180° 剥离 20 分钟 (牛/厘米 - 破坏特征)	180°剥离 24 小时 (牛/厘米-破坏特征)	环形初粘力 (牛/厘米-破坏特征)	在 23℃下的 抗剪切性	在 90℃下的 抗剪切性
1	12.0 - CP	12.7 - CP	15.9 - CP	> 10 天	> 24 小时
2	21.9 - CF	-	34.1 - 残留物	< 1 分钟	-
3	11.5 - CP	13.0 - CP	14.5 - CP	> 10 天	> 24 小时
4	13.5 - CP	12.1 - CP	15.3 - CP	> 10 天	> 24 小时
5	34.8 - CF	-	49.0 - 残留物	< 1 分钟	-
6	37.6 - CF	-	41.5 - 残留物	< 1 分钟	-
7	25.6 - CP	26.4 - CP	33.1 - CP	> 10 天	> 24 小时
8	23.2 - CP	22.7 - CP	31.0 - CP	> 10 天	> 24 小时
9	28.5 - CP	27.9 - CP	41.1 - CP	> 10 天	> 24 小时
10	29.8 - CP	27.8 - CP	38.8 - CP	> 10 天	> 24 小时
11	29.6 - CP	28.9 - CP	41.8 - CP	> 10 天	> 24 小时
12	35.9 - CP	37.0 - CP	43.3 - CP	> 10 天	> 24 小时
13	36.7 - CP	39.2 - CP	44.1 - CP	> 10 天	> 24 小时

CP=干净板;CF=内聚破坏。对于剥离和环形初粘力结果,通常都存在1至3牛/厘米范围的标准偏差值。

[0239] 对比例1表明,当在大气湿度(如2%的分子是水分子)下进行固化时,需要较长停留时间,在此为30秒,当如实施例3和4中那样在其中60%的分子是水分子的湿润气氛内进行固化时,停留时间仅为20秒。

[0240] 对比例6表明,较高温度,如140℃不能获得充分固化的制品。实际上,对比例6具有小于1分钟的在23℃下的抗剪切时间,且180°剥离试验造成内聚破坏。

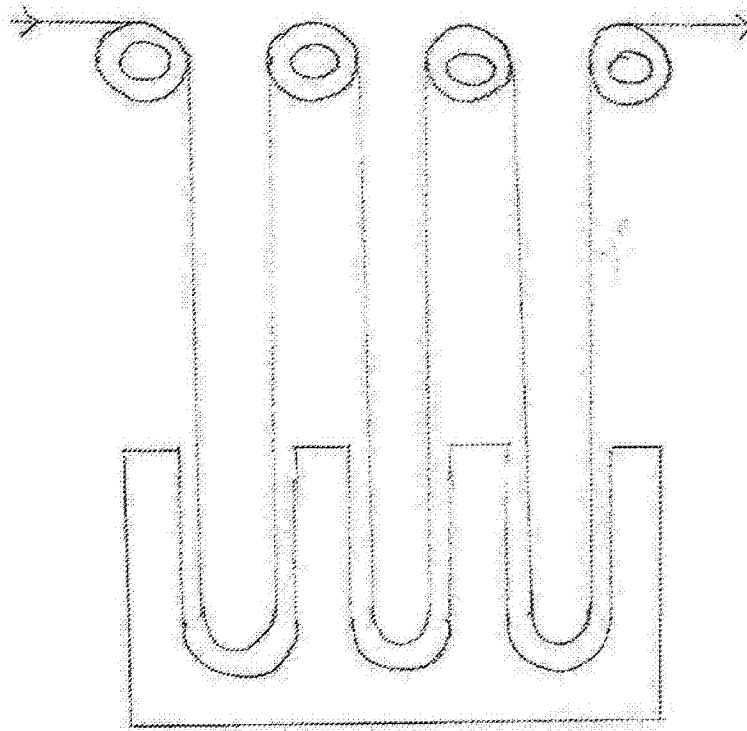


图1

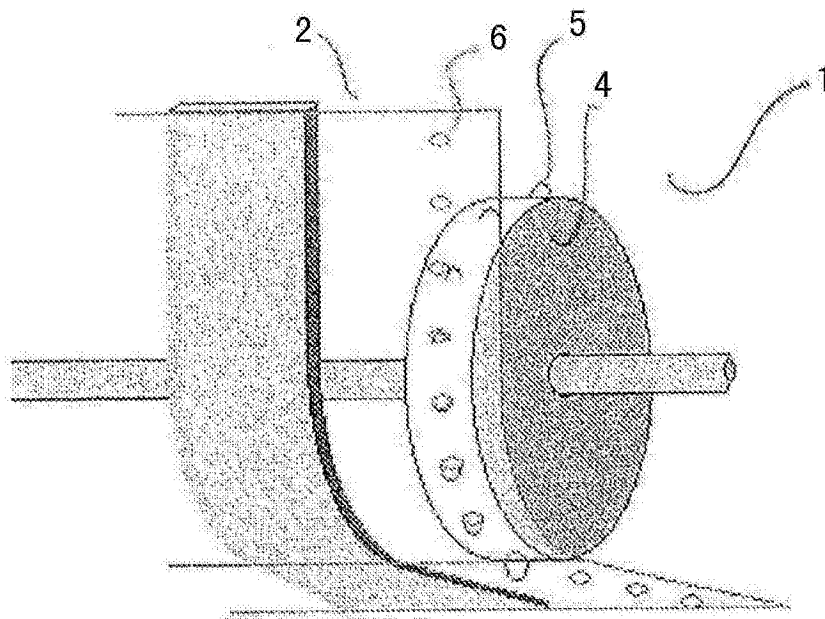


图2

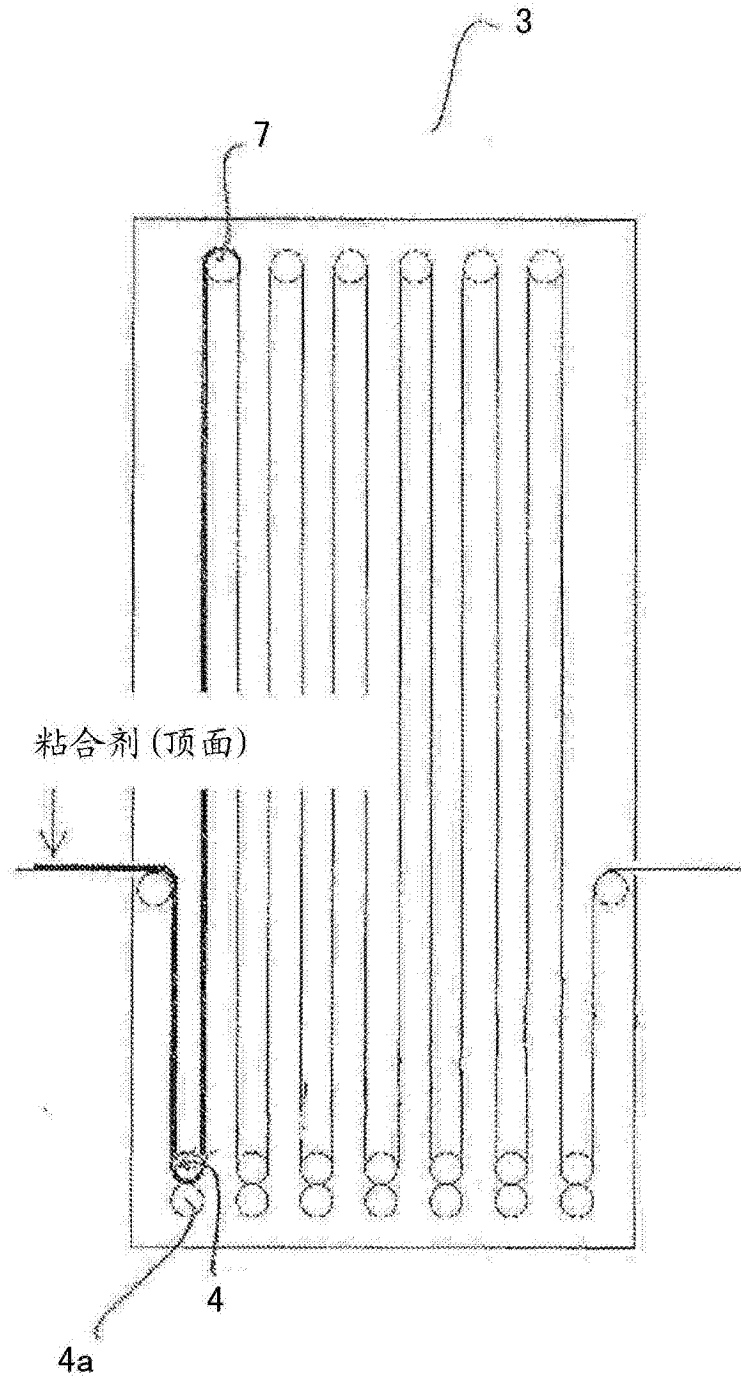


图3

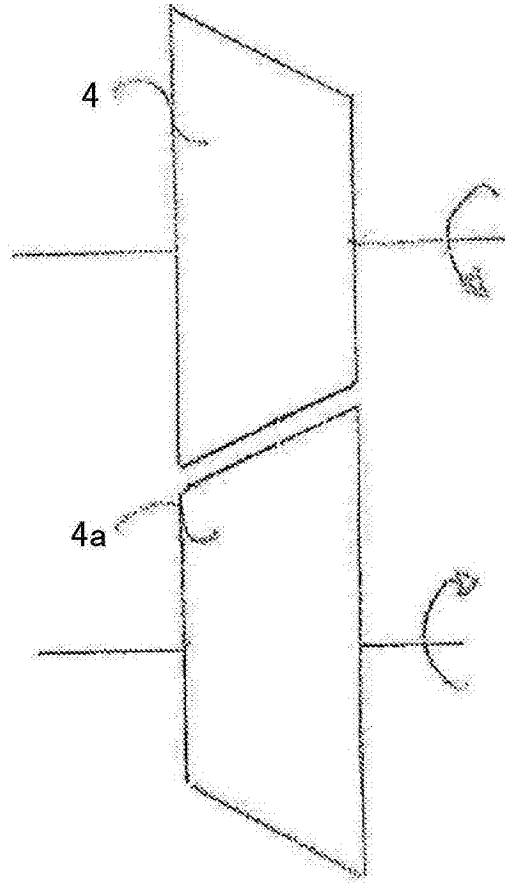


图4

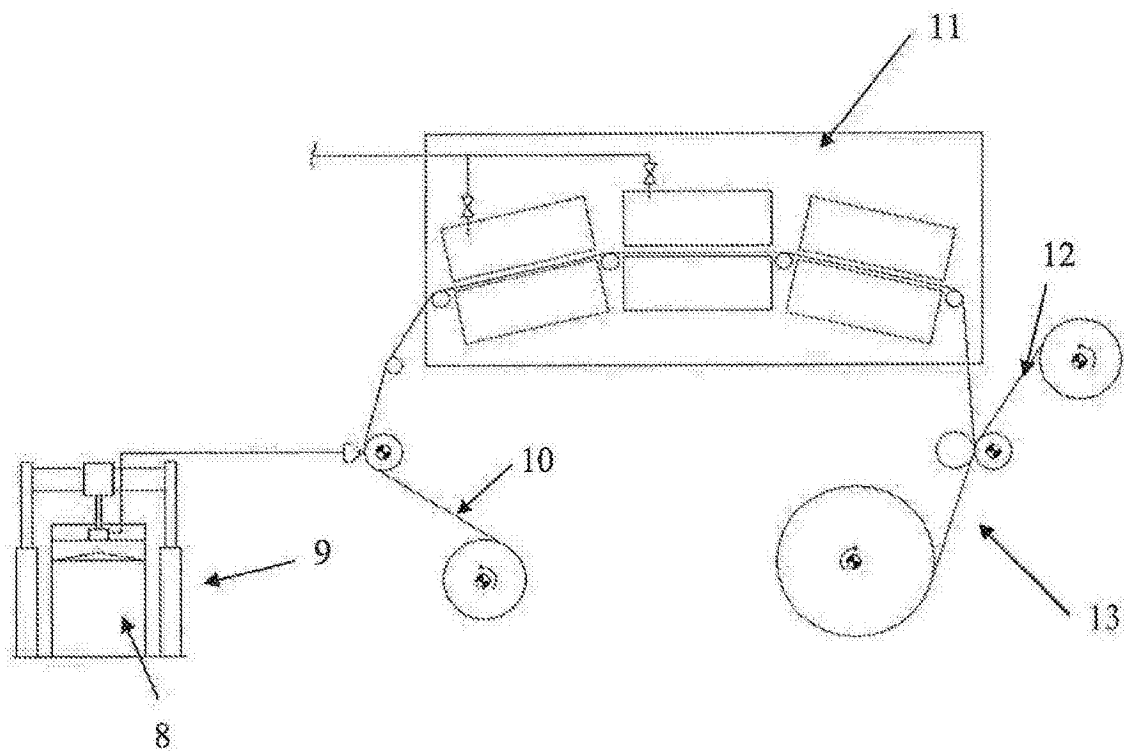


图5

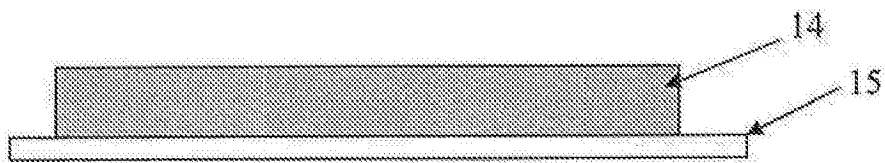


图6

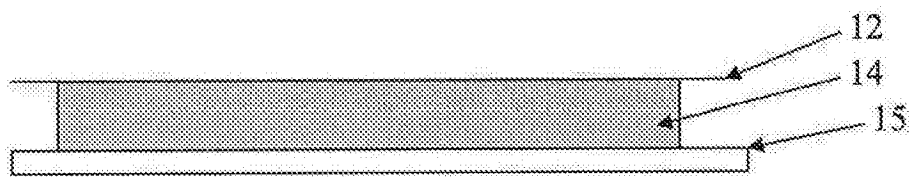


图7

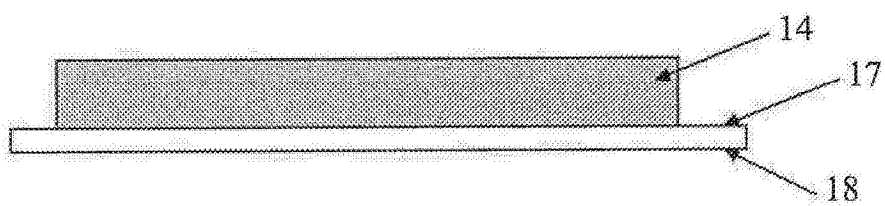


图8a

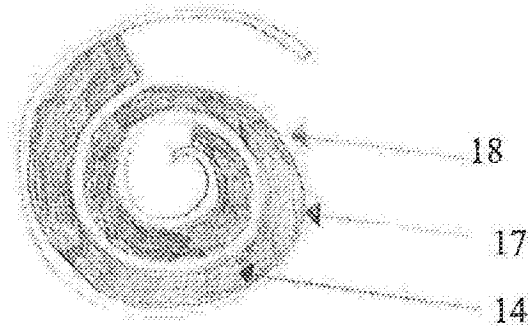


图8b

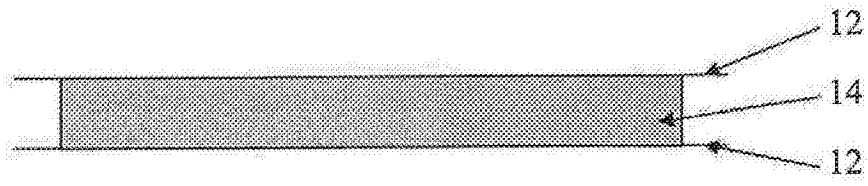


图9