



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102282214 B

(45) 授权公告日 2013.10.23

(21) 申请号 200980154901.3

CO8L 27/16 (2006.01)

(22) 申请日 2009.12.14

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/138,186 2008.12.17 US

US 4450263, 1984.05.22, 说明书第2栏第5行至第5栏第55行.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.07.18

US 2007161749 A1, 2007.07.12, 说明书第4-33段, 第50-52段.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/067855 2009.12.14

US 7199197 B2, 2007.04.03, 说明书全文.

US 5132366, 1992.07.21, 说明书第2栏第15行至第4栏第40行, 第5栏第1-25行.

(87) PCT申请的公布数据

W02010/077811 EN 2010.07.08

审查员 石浩

(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 杰伊施瑞·塞思 裘再明

马里·A·布洛斯

迈克尔·A·西莫尼克

拉梅什·C·库玛

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

CO8L 83/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书16页 附图1页

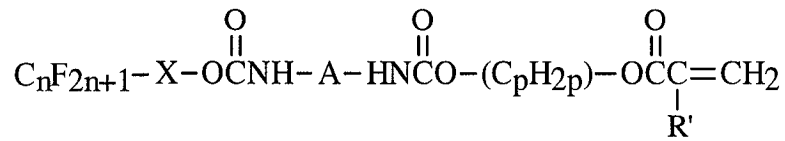
(54) 发明名称

共混的氟有机硅防粘材料

(57) 摘要

本发明描述了一种共混的防粘材料, 所述防粘材料包含氟官能化的有机硅防粘聚合物和含氟聚合物的共混物。示例性的含氟聚合物包括氟化烯烃基聚合物和包括线性含氟丙烯酸酯在内的线性含氟聚合物。本发明还描述了包括这种防粘材料的制品如防粘衬垫和粘合剂制品, 包括有机硅粘合剂制品。

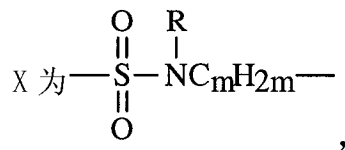
1. 一种防粘材料,其包含氟官能化的有机硅防粘聚合物和线性含氟聚合物的共混物,其中所述氟官能化的有机硅防粘聚合物与所述线性含氟聚合物的重量比在 3 : 1 至 1 : 20 之间,包括 3 : 1 和 1 : 20 ;其中所述线性含氟聚合物为含氟丙烯酸酯聚合物,并且所述含氟丙烯酸酯聚合物衍生自至少一种由下式定义的单体 :



其中, n 为在 1 至 6 范围内的整数,包括 1 和 6 ;

p 为在 2 至 30 范围内的整数,包括 2 和 30 ;

R' 为 H、CH₃ 或 F ;以及

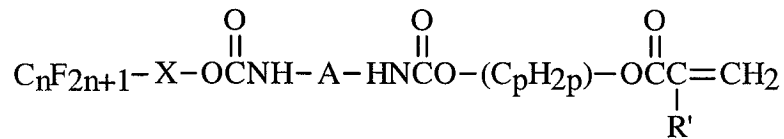


其中 :R 为氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基 ;以及

m 为在 2 至 8 范围内的整数,包括 2 和 8 ;以及

其中 A 表示具有少于 18 个碳原子的亚烃基。

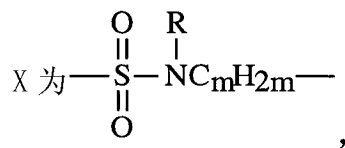
2. 一种防粘材料,其包含氟官能化的有机硅防粘聚合物和线性含氟丙烯酸酯聚合物的共混物,其中所述线性含氟丙烯酸酯聚合物衍生自至少一种由下式定义的单体,



其中, n 为在 1 至 6 范围内的整数,包括 1 和 6 ;

p 为在 2 至 30 范围内的整数,包括 2 和 30 ;

R' 为 H、CH₃ 或 F ;以及



其中 :R 为氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基 ;以及

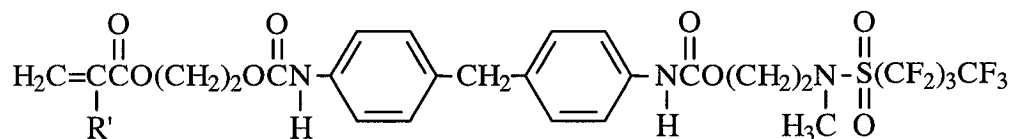
m 为在 2 至 8 范围内的整数,包括 2 和 8 ;以及

其中 A 表示具有少于 18 个碳原子的亚烃基。

3. 根据权利要求 2 所述的防粘材料,其中所述氟官能化的有机硅防粘聚合物与所述线性含氟聚合物的重量比在 10 : 1 至 1 : 20 之间。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的防粘材料,其中所述线性含氟聚合物为非有机硅的线性含氟聚合物。

5. 根据权利要求 4 所述的防粘材料,其中所述含氟丙烯酸酯聚合物衍生自至少一种由下式定义的 C₄MH 单体,



其中 R' 为氢。

6. 根据权利要求 5 所述的防粘材料,其中所述线性含氟聚合物包含所述 C4MH 单体与至少一种单(甲基)丙烯酸酯的共聚物。
7. 一种防粘衬垫,其包括基材和粘合至所述基材的至少一个主表面的根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的防粘材料。
8. 一种粘合剂制品,其包括具有第一主表面和第二主表面的粘合剂,其中所述粘合剂的所述第一主表面与根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的防粘材料接触。
9. 根据权利要求 8 所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂包含有机硅粘合剂。
10. 根据权利要求 9 所述的粘合剂制品,其中所述有机硅粘合剂包含聚(二有机硅氧烷)。
11. 根据权利要求 9 所述的粘合剂制品,其中所述有机硅粘合剂包含聚二有机硅氧烷-聚脲嵌段共聚物。
12. 根据权利要求 9 所述的粘合剂制品,其中所述有机硅粘合剂包含聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物。
13. 一种涂层,其包含根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的防粘材料。

共混的氟有机硅防粘材料

技术领域

[0001] 本发明涉及含有与至少一种另外的含氟聚合物共混的氟有机硅防粘聚合物的防粘材料。示例性的含氟聚合物包括氟化烯烷基聚合物和具有氟代烷基侧基的线性丙烯酸酯聚合物。

发明内容

[0002] 简而言之,在一个方面,本发明提供一种防粘材料,该防粘材料含有氟官能化的有机硅防粘聚合物和第二含氟聚合物的共混物。在一些实施例中,所述第二含氟聚合物为线性含氟聚合物。在一些实施例中,氟官能化的有机硅防粘聚合物与线性含氟聚合物的重量比不超过 10 : 1。在一些实施例中,氟官能化的有机硅防粘聚合物与线性含氟聚合物的重量比不超过 1 : 10。

[0003] 在一些实施例中,线性含氟聚合物为非有机硅线性含氟聚合物。在一些实施例中,线性含氟聚合物为含氟丙烯酸酯聚合物。在一些实施例中,含氟丙烯酸酯聚合物衍生自至少一种 C4MH 单体。在一些实施例中,线性含氟聚合物为氟化烯烷基聚合物。

[0004] 在另一方面,本发明提供一种防粘材料,该防粘材料含有氟官能化的有机硅防粘聚合物和氟化烯烷基聚合物的共混物。在一些实施例中,氟化烯烷基聚合物包含至少一种选自四氟乙烯、六氟丙烯、氟乙烯和偏二氟乙烯的单体的反应产物。在一些实施例中,氟化烯烷基聚合物为四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的三元共聚物。

[0005] 在一些实施例中,氟化烯烷基聚合物为氟化烯烷基弹性体聚合物。在一些实施例中,氟化烯烷基聚合物为氟化烯烷基热塑性聚合物。

[0006] 在另一方面,本发明提供防粘衬垫,该防粘衬垫包括基材和粘合至所述基材主表面的根据本发明的防粘材料。

[0007] 在又一方面,本发明提供包含具有第一主表面和第二主表面的粘合剂的粘合剂制品,其中所述粘合剂的第一主表面与本发明的防粘材料接触。在一些实施例中,粘合剂制品还包括具有第一主表面和第二主表面的第一基材,其中防粘材料粘合至第一基材的第一主表面。在一些实施例中,粘合剂的第二主表面与第一基材的第二主表面接触。在一些实施例中,粘合剂的第二主表面与独立选择的第二防粘材料接触,所述第二防粘材料粘合至第一基材的第二主表面。在一些实施例中,粘合剂制品还包括第二基材,其中粘合剂的第二主表面与第二基材的主表面接触。

[0008] 在一些实施例中,粘合剂包含有机硅粘合剂。在一些实施例中,有机硅粘合剂包含聚(二有机硅氧烷)。在一些实施例中,有机硅粘合剂包含聚二有机硅氧烷-聚脲嵌段共聚物。在一些实施例中,有机硅粘合剂包含聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物。在一些实施例中,有机硅粘合剂还包含增粘剂。

[0009] 在另一方面,本发明提供一种含有根据本发明的防粘材料的涂层。

[0010] 本公开的上述发明内容并不旨在描述本发明的每一个实施例。本发明的一个或多个实施例的细节还在以下描述中给出。本发明的其他特征、目标和优点从描述和权利要求

中将显而易见。

附图说明

[0011] 图 1 示出根据本发明的一些实施例的防粘衬垫。

[0012] 图 2 示出了根据本发明的一些实施例的粘合剂制品。

具体实施方式

[0013] 压敏粘合剂 (PSA) 为重要的一类材料。一般来讲, PSA 通过轻压 (如指压) 粘附至基底并且通常不需要任何后固化 (如热或辐射) 来实现它们的最大粘合强度。多种 PSA 化学品是可用的。有机硅 PSA 提供下述有用的特性中的一个或多个: 对低表面能 (LSE) 表面的粘合、具有短停留时间的快速粘合、宽泛的使用温度 (即, 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)、对应力变化 (如施加应力的方式、频率和角度) 的敏感度低以及耐化学物质 (如溶剂和增塑剂) 和生物物质 (如霉菌和真菌)。

[0014] 氟化的防粘涂层常常与有机硅 PSA 一起使用以提供所需的防粘性质。在一些实施例中, 所需的剥离力在 180° 剥离角和 230 厘米 / 分钟 (90 英寸 / 分钟) 下不大于 50 克 / 25 毫米, 例如不大于 30 克 / 25 毫米。然而, 对于用来实现所需防粘性能的氟化防粘涂层的选择是有限的, 特别是对湿式浇注 (例如, 溶剂基、水基和热熔融涂布的) 有机硅 PSA 而言。例如, 极少防粘材料提供湿式浇注有机硅粘合剂的稳定、一致、平滑的防粘。

[0015] 最常见的氟化防粘涂层为氟有机硅材料。然而, 市售的氟有机硅防粘涂层通常比有机硅防粘材料和许多常见的氟化材料更为昂贵。

[0016] 本发明人已经发现, 可将氟有机硅防粘材料与一种或多种另外的氟化材料 (例如含氟聚合物) 共混, 同时保持氟有机硅材料的所需的低剥离力性质, 即使在所述另外的氟化材料本身并非防粘材料时。此外, 在一些实施例中, 对于本发明的共混防粘材料而言, 可以使用高共混比而不会在移除之后不利地影响粘合剂的再粘附力。

[0017] 一般来讲, 可使用任何已知的氟有机硅防粘聚合物。术语“氟有机硅”意指含有至少一些氟原子的有机硅材料。

[0018] 示例性的氟有机硅防粘涂层包括防粘涂层组合物, 所述组合物衍生自具有含氟有机基团和烯基的有机聚硅氧烷、有机氢硅氧烷交联剂和含铂催化剂。其他氟有机硅防粘涂层可以衍生自 (例如) 具有含氟有机基团和结合硅的氢基团的有机聚硅氧烷、烯基官能化的有机聚硅氧烷和含铂催化剂。

[0019] 多种有用的市售氟有机硅聚合物可以 SYL-OFF 和 SYL-OFF ADVANTAGE 系列的商品名称, 包括例如 SYL-OFF Q2-7785 和 SYL-OFF Q2-7786 得自 Dow Corning Corp. (Midland, Michigan)。这些氟有机硅聚合物在与合适的交联剂组合时尤其可用于形成防粘涂层组合物。一种有用的交联剂可以 SYL-OFF Q2-7560 商品名得自 Dow Corning Corp。在美国专利 No. 5, 082, 706 (Tangney) 和 No. 5, 578, 381 (Hamada 等人) 中公开了其他有用的交联剂。其他氟有机硅聚合物可从 General Electric Co. (Albany, New York)、Wacker Chemie (Germany)、Akrosil (Menasha, Wisconsin) 和 Loparex (Willowbrook, Illinois) 商购获得。

[0020] 可以与氟有机硅防粘聚合物共混的示例性含氟聚合物包括另外的氟有机硅聚合

物,包括本文中描述的那些,以及非有机硅含氟聚合物。

[0021] 含氟聚合物可由多种氟化的和非氟化的单体制得。本文所用的术语“氟化”包括全氟化和部分氟化的材料。

[0022] 一类含氟聚合物是基于氟化的烯属单体,如四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯 (HFP)、氟化乙烯 (VF) 和偏二氟乙烯 (VDF)。在一些实施例中,氟化烯烃基含氟聚合物可以是氟化烯属单体的均聚物或共聚物。在一些实施例中,氟化烯烃基含氟聚合物可以是一种或多种氟化烯属单体和一种或多种其他单体的共聚物,所述其他单体包括(例如)非氟化的烯烃如乙烯、氯化烯烃如三氟氯乙烯和氟化的乙烯基醚如三氟甲基乙烯基醚。

[0023] 在一些实施例中,氟化烯烃基聚合物可以是无定形含氟聚合物。如文中所用,无定形含氟聚合物是基本上不显示例如由差示扫描量热法 (DSC) 测定的结晶度或不具有明显熔点的材料。在一些实施例中,无定形含氟聚合物是弹性体的。在一些实施例中,弹性体含氟聚合物可包括(例如)衍生自 VDF、HFP 和任选的 TFE 单体的共聚单元。这类的例子可从 3M 公司以商品名 Dyneon™ 含氟弹性体 FC 2145 和 FT 2430 商购获得。另外的无定形含氟聚合物包括(例如)可从 3M 公司以商品名 Ke1-F™ 3700 商购获得的 VDF-三氟氯乙烯共聚物。

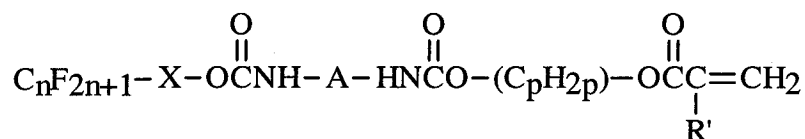
[0024] 在一些实施例中,氟化烯烃基聚合物可以是确实显示晶体熔点的均聚物和共聚物。示例性的结晶含氟聚合物包括基于氟化单体如 TFE 或 VDF 的那些,如可从 3M 公司以 Dyneon™ PVDF 商购获得的聚偏二氟乙烯 (PVDF),或者 TFE 的热塑性共聚物,如基于 TFE-HFP-VDF 的结晶微结构的那些,例如可从 3M 以商品名 Dyneon™ Fluoroplastic THV™ 220 商购的那些。

[0025] 在一些实施例中,氟化烯烃基聚合物可包括具有极低摩尔水平的 HFP 的含 PVDF 的氟塑料材料,例如可得自 Dyneon LLC (St. Paul, Minnesota) 的以商品名 Dyneon™ PVDF 6010 或 3100 销售的那些;和可得自 Elf Atochem North America Inc 以 Kynar™ 740、2800、9301 销售的那些。

[0026] 可用于本发明的一些实施例中的单独一类含氟聚合物为含氟丙烯酸酯聚合物,其是基于具有氟代烷基侧基的(甲基)丙烯酸酯(即,丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯)。衍生自含氟丙烯酸酯单体和多(甲基)丙烯酸酯如聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA) 或 1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 的含氟丙烯酸酯聚合物将形成非线性(例如,支化和/或交联的)含氟聚合物。衍生自含氟丙烯酸酯单体和单(甲基)丙烯酸酯如 C1-C50 丙烯酸酯(例如, C4-C20 丙烯酸酯如丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯和丙烯酸十八烷基酯)的含氟丙烯酸酯聚合物形成线性含氟聚合物。

[0027] 在一些实施例中,所述线性含氟丙烯酸酯聚合物包含含有含氟丙烯酸酯单体的组分的反应产物,所述含氟丙烯酸酯单体由下式表示:

[0028]

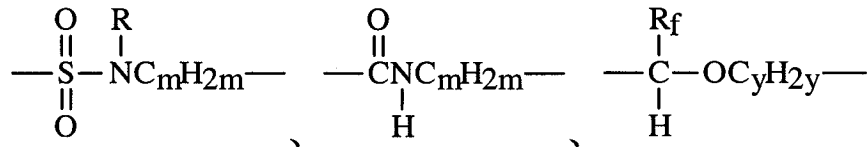


[0029] 其中, n 为包括端值在内的 1 至 6 的整数。例如, n 可为 1、2、3、4 或 5;

[0030] p 为包括端值在内的 2 至 30 的整数;

[0031] R' 为 H、CH₃ 或 F ;以及

[0032]



[0033] X 为

[0034] -OC_qH_{2q}- 或 -C_qH_{2q}-,

[0035] 其中 :R 为 H 或具有 1 至 4 个碳原子的烷基 (例如, 甲基、乙基、异丙基、丁基);

[0036] m 为包括端值在内的 2 至 8 的整数;

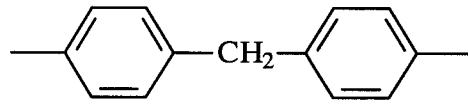
[0037] R_f 为 C_nF_{2n+1}, 其中 n 如上所定义;

[0038] y 为包括端值在内的 0 至 6 的整数;以及

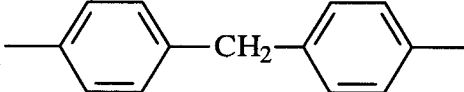
[0039] q 为包括端值在内的 1 至 8 的整数。

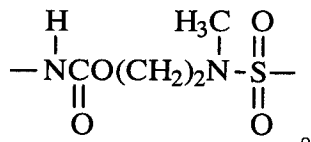
[0040] “A” 代表亚烃基, 例如亚甲基、亚乙基、亚苯基或

[0041]



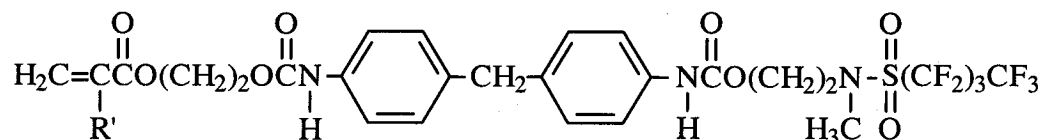
[0042] 在一些实施例中, 所述亚烃基可具有少于 18 个、16 个、12 个, 或甚至小于 7 个碳原子。所述亚烃基可以是直链或支链的并且可含有一个或多个环。

[0043] 在一些实施例中, n 为 4, p 为 2, A 为 , 并且 X 为



[0044] 在这种情况下, 所述含氟丙烯酸酯单体可由下式表示

[0045]



[0046] 其中 R' 如上所定义。在 R' 为 H 的情况下, 所述单体通常被称为 MeFBSE-MDI-HEA, 下文称为 “C4MH”。

[0047] 可使这种含氟丙烯酸酯单体聚合以产生如美国专利 No. 7, 199, 197 中所述的氟化丙烯酸类聚合物。也可使含氟丙烯酸酯单体与一种或多种共聚单体如单 (甲基) 丙烯酸酯单体共聚, 以产生根据本发明的一些实施例的线性含氟聚合物。

[0048] 在一些实施例中, 所述共聚单体可以是单 (甲基) 丙烯酸烷基酯。在一些实施例

中,所述单(甲基)丙烯酸烷基酯为单(甲基)丙烯酸 C1-C50 烷基酯,例如单(甲基)丙烯酸 C4-C20 烷基酯。可用的单(甲基)丙烯酸烷基酯的代表性例子包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯和(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯。

[0049] 氟有机硅防粘聚合物与含氟聚合物(例如,线性含氟丙烯酸酯聚合物或含氟烯属聚合物)的比率可宽泛地变化。例如,在一些实施例中,氟官能化的有机硅防粘聚合物与线性含氟聚合物的重量比不大于 10 : 1、不大于 5 : 1,或者甚至不大于 3 : 1。在一些实施例中,可能有利的是,使相对昂贵的氟有机硅材料的量最少,同时保持所需的防粘性和再粘附性。在一些实施例中,氟官能化的有机硅防粘聚合物与线性含氟聚合物的重量比不大于 1 : 1、不大于 1 : 5、不大于 1 : 10,或者甚至不大于 1 : 20。例如,在一些实施例中,氟官能化的有机硅防粘聚合物与线性含氟聚合物的重量比在 10 : 1 至 1 : 20 之间,例如在 3 : 1 至 1 : 20 之间,包括端值;在 2 : 1 至 1 : 10 之间,包括端值(例如,在 1 : 1 至 1 : 10 之间,包括端值),或者甚至在 2 : 1 至 1 : 3 之间。

[0050] 本发明的共混防粘组合物可以与各种各样的粘合剂一起使用。一般来讲,氟有机硅基防粘材料与有机硅粘合剂一起使用。合适的有机硅聚合物的例子包括有机硅、有机硅聚脲嵌段共聚物、聚二有机硅氧烷聚合物、有机硅聚酰胺、聚硅氧烷接枝的共聚物以及它们的混合物。

[0051] 一类有机硅粘合剂包括具有硅氧烷主链的那些,例如聚(二有机硅氧烷)材料。示例性的聚(二有机硅氧烷)材料包括聚(二烷基硅氧烷),例如聚(二甲基硅氧烷);聚(烷芳基硅氧烷),例如聚(甲基苯基硅氧烷)和聚(二甲基二苯基硅氧烷);和聚(二芳基硅氧烷),例如聚(二苯基硅氧烷)。在一些实施例中,粘合剂可包含两种或更多种聚(二有机硅氧烷)材料。

[0052] 一般来讲,有机硅基压敏粘合剂组合物包括有机硅聚合物和任选的其他组分,所述其他组分包括例如增粘剂、增塑剂以及它们的组合。在一些实施例中,粘合剂还包含合适的增粘剂。一般来讲,可使用任何已知的增粘树脂,例如在一些实施例中,可使用硅酸盐增粘树脂。在一些示例性粘合剂组合物中,可使用多种硅酸盐增粘树脂来实现所期望的性能。

[0053] 合适的硅酸盐增粘树脂包括由以下结构单元构成的树脂:M(即,单价 $R' - SiO_{1/2}$ 单元)、D(即,二价 $R' - SiO_{2/2}$ 单元)、T(即,三价 $R' - SiO_{3/2}$ 单元)和 Q(即,四价 $SiO_{4/2}$ 单元)以及它们的组合。典型的示例硅酸盐树脂包括 MQ 硅酸盐增粘树脂、MQD 硅酸盐增粘树脂和 MQT 硅酸盐增粘树脂。这些硅酸盐增粘树脂的数均分子量通常在 100 至 50,000gm/摩尔的范围内(如 500 至 15,000gm/摩尔),并且一般来讲 R' 基团为甲基。

[0054] MQ 硅酸盐增粘树脂为共聚树脂,其中各个 M 单元键合至 Q 单元,并且各个 Q 单元键合至至少一个其它 Q 单元。Q 单元中的一些仅键合至其他 Q 单元。然而,一些 Q 单元键合至羟基,从而得到 $HOSiO_{3/2}$ 单元(即,“ T^{OH} ”单元),由此构成硅酸盐增粘树脂中一些与硅键合的羟基的量。

[0055] MQD 有机硅增粘树脂为具有 M、Q、和 D 单元的三元共聚物。在一些实施例中,D 单元的甲基 R' 基团中的一些可被乙烯基($CH_2 = CH-$)基团取代(“ D^{vi} ”单元)。MQT 硅酸盐增粘树脂为具有 M、Q、和 T 单元的三元共聚物。

[0056] 合适的硅酸盐增粘树脂可从诸如 Dow Corning(如 DC-7066)和 Momentive

Performance Materials(如 SR545 和 SR1000) 之类的来源商购获得。

[0057] 一种合适的有机硅基压敏粘合剂组合物包含 MQ 增粘树脂和有机硅聚合物。MQ 增粘树脂和有机硅聚合物的存在形式可以为(例如)MQ 增粘树脂和有机硅聚合物的共混物、MQ 增粘树脂和有机硅聚合物的反应产物(例如缩合固化或加成固化型的反应产物)或它们的混合物。

[0058] 有机硅聚合物的可用类别的另一个例子为有机硅聚脲嵌段共聚物。有机硅聚脲嵌段共聚物包括聚二有机硅氧烷二胺(也称为有机硅二胺)、二异氰酸酯以及任选的有机多胺的反应产物。

[0059] 有机硅聚合物的可用类别的又一个例子为聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物有机硅粘合剂。例如,在美国专利 No. 7, 371, 464(Sherman) 中公开了可用的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物有机硅粘合剂。

[0060] 多种市售的有机硅压敏粘合剂组合物也是合适的。这类有机硅压敏粘合剂组合物的例子包括 Dow Corning 的 280A、282、7355、7358、7502、7657、Q2-7406、Q2-7566 和 Q2-7735 ; General Electric 的 PSA 590、PSA 600、PSA 595、PSA 610、PSA 518(中等苯基含量)、PSA 6574(高苯基含量)以及 PSA 529、PSA 750-D1、PSA 825-D1 和 PSA 800-C。同样可用的是有机硅压敏粘合剂组合物的多种共混物,例如两种不同的二甲基硅氧烷基有机硅压敏粘合剂组合物的共混物,或二甲基硅氧烷基有机硅压敏粘合剂组合物与二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷基压敏粘合剂组合物的共混物。

[0061] 实例

[0062] 表 1:材料一览表

[0063]

商品名	说明	来源
Q2-7735	有机硅压敏粘合剂(聚二甲基硅氧烷胶和树脂)	Dow Corning
Q2-7566	有机硅压敏粘合剂(聚二甲基硅氧烷树脂和树脂)	Dow Corning
Q2-7785	氟有机硅防粘聚合物	Dow Corning
Q2-7786	氟有机硅防粘聚合物	Dow Corning
Q2-7560	氟官能化的有机硅交联剂	Dow Corning
DC-7066	MQ 硅酸盐增粘树脂	Dow Corning
C4MH	$C_4F_9SO_2N(Me)C_2H_4OC(=O)NH-Ph-CH_2-Ph-NHC(=O)O-(CH_2)_2OC(=O)CH=CH_2$	美国专利 No. 7,199,197
ODA	丙烯酸十八烷基酯	Aldrich
PEGDA	聚乙二醇二丙烯酸酯	Aldrich
THV-tp	四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯热塑性三元共聚物 (THV-220)	Dyneon, LLC
THV-el	四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯弹性体三元共聚物 (FT-2430)	Dyneon, LLC
PVDF	聚偏二氟乙烯(KYNAR 7201)	Elf Atochem, North America
MEK	甲基乙基酮	Omnisolv
EtOAc	乙酸乙酯	J.T. Baker

[0064] ADH-1。该基于聚(二甲基硅氧烷) (“PDMS”) 的有机硅粘合剂的制备如下。通过加入 3.0 克过氧化物糊料(来自 Gelest 的 SID 3352.0)、7.2 克甲苯和 1.8 克 MEK 制得过

氧化物溶液。该糊料含有 50% 的过氧化二氯苯甲酰和 50% 的有机硅流体。所得的过氧化物溶液为 25% 的固体,其中甲苯:MEK 的重量比为 80:20。将 100 克 Q2-7735 有机硅压敏粘合剂(56% 固体)、58.6 克甲苯和 2.24 克过氧化物溶液混合。这产生含有 0.5 重量%(以粘合剂固体计)的活性过氧化二氯苯甲酰的粘合剂溶液,最终固体含量为 35%。将该组合物置于罐式滚筒(jar roller)中过夜以溶解,从而产生粘合剂溶液。

[0065] ADH-2。如针对 ADH-1 所述的制备这种 PDMS 基有机硅粘合剂,不同的是使用 100 克 Q2-7566 有机硅压敏粘合剂(56% 固体)。

[0066] ADH-3。该增粘的聚二有机基硅氧烷-聚脲嵌段共聚物有机硅粘合剂的制备如下。按照美国专利号 6,730,397 在题为“Preparation of Silicone Polyurea Polymer”的部分所给出的工序来制备有机硅聚脲压敏粘合剂,不同之处如下。有机硅聚脲弹性体是以 20% 固体而不是 30% 制备的,并且在甲苯/2-丙醇的重量比为 75/25 而不是 70/30 的溶剂共混合物中制备弹性体。通过合并 63 重量份弹性体溶液、24.3 份 MQ 树脂、11.63 份甲苯和 1.08 份 2-丙醇,并且充分混合以确保均质性,将所得的弹性体配制成有机硅聚脲压敏粘合剂组合物。对 MQ 树脂进行处理以降低硅烷醇含量并且由 M、Q 和 T^{OH} 结构单元组成,具有 1.2 的 M/Q 比,0.8% 的 SiOH 含量,M_n = 2820,并且 M_w = 4600,在二甲苯中为 63.4 重量%的固体。

[0067] ADH-4。该增粘的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物有机硅粘合剂的制备如下。按照美国专利 No. 7,371,464 (Sherman) 中所给出的工序,制备聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物。将共聚物与 50 重量%增粘剂(DC-7066)共混。

[0068] 样品制备。使用干式层合工艺或湿式浇注工艺制备样品用于测试。对于干式层合,将粘合剂涂布在 50 微米(2.0 密耳)带底漆的 PET 膜(来自 Mitsubishi 的产品 3SAB)上并干燥。使用 2 千克橡胶辊轧过两次,使所得的带 PET 背衬的带材的粘合剂层合至防粘衬垫。对于湿式浇注,将粘合剂直接涂布在带防粘涂层的衬垫上并干燥。然后,使 50 微米 PET 膜层合至干燥的粘合剂,从而形成粘附于衬垫的带 PET 背衬的带材。

[0069] 防粘测试以 180 度角度和 230 厘米/分钟(90 英寸/分钟)的速度将 PET 背衬的带材样品从衬垫上剥离。使用得自 IMASS, Inc. (Accord, Mass.) 的 SP2000 型 IMass 剥离测试仪记录剥离力。

[0070] 再粘合性测试。为了确定再粘合力值,使用“剥离测试”方法将带 PET 背衬的带材样品从衬垫上剥离,随后将该带材施加于清洁的不锈钢面板的表面。用 2 千克橡胶辊以 61 厘米/分钟(24 英寸/分钟)的速度将该带材样品贴着面板进行两次(向前和向后)轧制。再粘合力值是按 180° 角并以 30.5 厘米/分钟(12 英寸/分钟)的速度将带材拉离钢表面所需的力的测量值。使用 SP2000 型 IMass 剥离测试仪记录剥离力。

[0071] 比较例 1(CE-1)使氟有机硅防粘聚合物(Q2-7785)与氟官能化的有机硅交联剂(Q2-7560)以 97:3 的重量比(一起称为“FS-1”)在庚烷中合并,从而得到 FS-1 在非氟化溶剂中的 16 重量%固体的溶液。

[0072] 比较例 2(CE-2)按照美国专利号 7,199,197 的实例 27 制备 C4MH 和 ODA 的 70:30(以重量计)共聚物。将所得的 C4MH-ODA 线性含氟丙烯酸酯共聚物用甲苯和 EtOAc(1:1 重量比)进行稀释,从而得到 3 重量%固体的溶液。

[0073] 实施例 1(EX-1)将 FS-1 在 EtOAc 和庚烷(4:1)中的 10 重量%溶液(“SOLN-1”)与 C4MH-ODA 线性含氟丙烯酸酯共聚物在甲苯和 EtOAc(1:1 重量比)中的 10 重量%溶液

(“SOLN-2”)共混,以得到 3 : 1 重量比的 FS-1 : C4MH-ODA 在庚烷 / 甲苯 / EtOAc 溶剂混合物中的溶液。

[0074] 实施例 2(EX-2) 将 SOLN-1 和 SOLN-2 共混以得到 1 : 1 重量比的 FS-1 : C4MH-ODA 在庚烷 / 甲苯 / EtOAc 溶剂混合物中的溶液。

[0075] 实施例 3(EX-3) 将 SOLN-1 和 SOLN-2 共混以得到 1 : 3 重量比的 FS-1 : C4MH-ODA 在庚烷 / 甲苯 / EtOAc 溶剂混合物中的溶液。

[0076] 使用 8 号迈耶棒将这些溶剂基防粘组合物中的每一者涂覆至聚酯膜上。然后使涂覆的样品在 120°C 下固化 5 分钟。用多种有机硅粘合剂评价所得的防粘衬垫以确定防粘和再粘合性。

[0077] 用 ADH-1 制备带 PET 背衬的有机硅粘合带。利用干式层合工艺将所得的带材粘附至多种衬垫。将所得的样品在 22°C 和 50% 相对湿度下老化 7 天 (“7d-RT”), 或者在 70°C 下老化 7 天 (“7d-HT”)。根据“防粘测试”测量的剥离力示于表 2a 中。

[0078] 利用“再粘合性测试”评价从衬垫剥离的粘合剂的再粘合力。结果同样汇总在表 2a 中。为了对比,将带 PET 背衬的带材样品直接层合至不锈钢面板上。该带材的粘合剂从不与防粘材料接触。该参比再粘合力为 1,850g/25mm。

[0079] 表 2a :干式层合的 ADH-1 粘合剂与氟有机硅防粘聚合物和线性含氟丙烯酸酯聚合物的共混物的防粘和再粘合性结果。

[0080]

防粘材料	相对量 FS1:C4MH-ODA	防粘性(g/25mm)		再粘合性(g/25mm)	
		7d-RT	7d-HT	7d-RT	7d-HT
CE-1	1:0	11.5	14.2	1,690	1,820
实例 1	3:1	12.6	15.9	1,590	1,740
实例 2	1:1	12.7	17.9	1,670	1,680
实例 3	1:3	27.9	25.3	1,930	1,900
CE-2	0:1	99.6	76.6	1,680	1,810

[0081] 用 ADH-1 制备带 PET 背衬的有机硅粘合带。利用湿式浇注工艺制备具有不同衬垫的带材。将所得的样品在 22°C 和 50% 相对湿度下老化 7 天 (“7d-RT”), 或者在 70°C 下老化 7 天 (“7d-HT”)。按照防粘测试测量的剥离力示于表 2b 中。

[0082] 表 2b :湿式浇注的 ADH-1 粘合剂与氟有机硅防粘聚合物和线性含氟丙烯酸酯聚合物的共混物的防粘结果。

防粘材料	相对量 FS1:C4MH-ODA	防粘性(g/25mm)	
		7d-RT	7d-HT
CE-1	1:0	9.5	22.1
[0083] 实例 1	3:1	17.2	24.9
实例 2	1:1	14.9	27.3
实例 3	1:3	14.9	27.7
CE-2	0:1	锁闭	锁闭

[0084] 用 CE-2 的防粘衬垫制备湿式浇注样品发生锁闭,即粘合带不能从衬垫移除。因而,尽管单独的 C4MH-ODA 不能起到湿式浇注粘合剂 ADH-1 的防粘材料的作用,但即使在将显著量的该相同线性含氟丙烯酸酯共聚物与氟有机硅共混,例如 1 : 3 的 FS1 : C4MH-ODA

时,获得良好的防粘性。

[0085] 用 ADH-3 制备带 PET 背衬的有机硅粘合带。利用干式层合工艺将所得的带材粘附至多种衬垫上。将所得的样品在 22℃ 和 50% 相对湿度下老化 7 天 (“7d-RT”), 或者在 70℃ 下老化 7 天 (“7d-HT”)。按照“防粘测试”测量的剥离力示于表 3a 中。利用“再粘合性测试”评价从衬垫剥离的粘合剂的再粘合力。结果同样汇总在表 3a 中。为了对比,将带 PET 背衬的带材样品直接层合至不锈钢面板上。该参比再粘合力为 1,770g/25mm。

[0086] 表 3a:干式层合的 ADH-3 粘合剂与氟有机硅防粘聚合物和线性含氟丙烯酸酯聚合物的共混物的防粘和再粘合性结果。

[0087]

防粘材料	相对量 FS1:C4MH-ODA	防粘性(g/25mm)		再粘合性(g/25mm)	
		7d-RT	7d-HT	7d-RT	7d-HT
CE-1	1:0	7.4	12.4	1,580	1,440
实例 1	3:1	10.5	12.7	1,870	1,520
实例 2	1:1	8.8	11.9	1,700	1,560
实例 3	1:3	14.3	16.0	1,490	1,330
CE-2	0:1	59.1	117.2	1,650	1,550

[0088] 用 ADH-3 制备带 PET 背衬的有机硅粘合带。利用湿式浇注工艺制备具有不同衬垫的带材。将所得的样品在 22℃ 和 50% 相对湿度下老化 7 天 (“7d-RT”), 或者在 70℃ 下老化 7 天 (“7d-HT”)。按照“防粘测试”测量的剥离力示于表 3b 中。尽管单独的 C4MH-ODA 不能起到可接受的防粘材料的作用,但即使在将显著量的 C4MH-ODA 与氟有机硅共混,例如 1 : 3 的 FS1 : C4MH-ODA 时,获得良好的防粘性。

[0089] 表 3b:湿式浇注的 ADH-3 粘合剂与氟有机硅防粘聚合物和线性含氟丙烯酸酯聚合物的共混物的防粘结果。

[0090]

防粘材料	相对量 FS1:C4MH-ODA	防粘性(g/25mm)	
		7d-RT	7d-HT
CE-1	1:0	7.5	10.5
实例 1	3:1	9.8	11.3
实例 2	1:1	8.5	10.7
实例 3	1:3	9.5	10.9
CE-2	0:1	2,770	1,630

[0091] 比较例 3(CE-3) 使氟有机硅防粘聚合物 (Q2-7786) 与氟官能化的有机硅交联剂 (Q2-7560) 以 94 : 6 的重量比 (一起称为“FS-2”) 在 HFE-7200 中合并,从而得到 FS-2 在氟化溶剂中的 10 重量%固体的溶液。

[0092] 比较例 4(CE-4) 将 FS-2(94 重量份 Q2-7786 和 6 重量份 Q2-7560 交联剂) 在 EtOAc/庚烷/甲苯 (以重量计 3.6/1/1.2) 中合并,从而得到 FS-2 在非氟化溶剂共混物中的 18 重量%固体的溶液。

[0093] 比较例 5(CE-5) CE-5 为 C4MH-ODA 共聚物 (70 : 30 重量比) 在 EtOAc 中的 5 重量%固体的溶液。

[0094] 实例 4(EX-4) 将 FS-2 在 EtOAc/庚烷 (以重量计 4/1) 中的 16 重量%固体的溶液

与 C4MH-ODA 共聚物 (70 : 30 重量比) 在 EtOAc 中的 10 重量%固体的溶液合并。所得的 15 重量%固体的溶液中 FS-2 : C4MH-ODA 重量比为 84 : 16 (即, 5.25 : 1)。

[0095] 实例 5 (EX-5) 将 FS-2 在 EtOAc/庚烷 (以重量计 4/1) 中的 20 重量%固体的溶液与 C4MH-ODA 共聚物 (70 : 30 重量比) 在 EtOAc 中的 10 重量%固体的溶液合并。所得的 16 重量%固体的溶液的 FS-2 : C4MH-ODA 重量比为 75 : 25 (即 3 : 1)。

[0096] 实例 6 (EX-6) 将 FS-2 在 EtOAc/庚烷 (4/1) 中的 10 重量%固体的溶液与 C4MH-ODA 共聚物 (70 : 30 重量比) 在 EtOAc 中的 10 重量%固体的溶液合并。所得的 10 重量%固体的溶液的 FS-2 : C4MH-ODA 比为 50 : 50 (即 1 : 1)。

[0097] 实例 7 (EX-7) 将 FS-2 在 EtOAc/庚烷 (4/1 重量比) 中的 10 重量%固体的溶液与 C4MH-ODA 共聚物 (70 : 30 重量比) 在 EtOAc 中的 10 重量%固体的溶液合并。所得的 10 重量%固体的溶液的 FS-2 : C4MH-ODA 比为 25 : 75 (即 1 : 3)。

[0098] 使用 8 号迈耶棒将这些溶剂基防粘组合物中的每一者涂覆至聚酯膜上。然后使涂覆的样品在 120°C 下固化 5 分钟。用多种有机硅粘合剂评价所得的防粘衬垫以确定防粘和再粘合性。

[0099] 用 ADH-1 制备带 PET 背衬的有机硅粘合带。利用干式层合工艺将所得的带材粘附至多种衬垫。将所得的样品在 22°C 和 50% 相对湿度下老化 7 天 (“7d-RT”), 或者在 70°C 下老化 7 天 (“7d-HT”)。按照“防粘测试”测量的剥离力示于表 4 中。利用“再粘合性测试”评价从衬垫剥离的粘合剂的再粘合力。结果同样汇总在表 4 中。为了对比, 将带 PET 背衬的带材样品直接层合至不锈钢面板。该带材的粘合剂从不与防粘材料接触。该参比再粘合力为 1,990g/25mm。

[0100] 表 4: 干式层合的 ADH-1 粘合剂与氟有机硅防粘聚合物和线性含氟丙烯酸酯聚合物的共混物的防粘和再粘合性结果。

[0101]

防粘材料	相对量 FS2:C4MH-ODA	防粘性(g/25mm)		再粘合性(g/25mm)	
		7d-RT	7d-HT	7d-RT	7d-HT
CE-4	1:0	3.7	5.2	1,900	2,040
CE-5	1:1	4.0	4.7	1,900	1,970
实例 4	5.25:1	5.4	6.0	1,990	1,920
实例 5	3:1	6.1	7.3	1,950	1,910
实例 6	1:1	8.7	10.9	1,900	2,120
实例 7	1:3	433	561	1,680	1,520
CE-6	0:1	127	140	1,980	1,950

[0102] 实例 8 (EX-8) 将 FS-2 (94 重量份 Q2-7786 和 6 重量份 Q2-7560 交联剂) 在 EtOAc/庚烷 (4/1 重量比) 中的 10 重量%固体的溶液与 THV-tp (四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯热塑性三元共聚物 (来自 Dyneon, LLC 的 THV-220)) 在 MEK 中的 10 重量%固体的溶液合并。所得的 10 重量%固体的溶液的 FS-2 : THV-tp 比为 1 : 1。

[0103] 用 ADH-1 制备带 PET 背衬的有机硅粘合带。使用干式层合工艺将所得的带材粘附至实例 7 的衬垫上。将所得的样品在 22°C 和 50% 相对湿度下老化 7 天 (“7d-RT”), 或者在 70°C 下老化 7 天 (“7d-HT”)。按照“防粘测试”测量剥离力, 利用“再粘合性测试”评价从衬垫剥离的粘合剂的再粘合力。7d-RT 老化的样品的剥离力为 13.9g/25mm, 再粘合力为

1,940g/25mm。7d-HT 老化的样品的剥离力为 10.1g/25mm,再粘合力为 1,900g/25mm。

[0104] 比较例 7 (CE-7) 将 FS-1 (97 重量份 Q2-7785 和 3 重量份 Q2-7560 交联剂) 制备成在 EtOAc/庚烷 (4/1 重量比) 中的 10 重量%溶液。

[0105] 比较例 8 (CE-8) CE-8 为 THV-tp (四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯热塑性三元共聚物) 在 MEK 中的 10 重量%的溶液。

[0106] 实例 8 (EX-8) 将 CE-7 和 CE-8 的溶液共混以获得 3 : 1 重量比的 FS-1 : THV-tp 在该溶剂混合物中的 10 重量%固体的溶液。

[0107] 实例 9 (EX-9) 将 CE-7 和 CE-8 的溶液共混以获得 1 : 1 重量比的 FS-1 : THV-tp 在该溶剂混合物中的 10 重量%固体的溶液。

[0108] 实例 10 (EX-10) 将 CE-7 和 CE-8 的溶液共混以获得 1 : 3 重量比的 FS-1 : THV-tp 在该溶剂混合物中的 10 重量%固体的溶液。

[0109] 使用 10 号迈耶棒将这些溶剂基防粘组合物中的每一者涂覆至聚酯膜上。然后使涂布的样品在 120°C 固化 10 分钟。使用有机硅粘合剂评价所得的防粘衬垫,以测定防粘和再粘合性。

[0110] 使用 ADH-1 制备 PET 背衬的有机硅粘合带。样品使用干式层合工艺和湿式浇注工艺二者来制备。所得的样品在 22°C 和 50% 相对湿度下老化 3 天 (“3d-RT”), 或者在 70°C 下老化 3 天 (“3d-HT”)。按照“防粘测试”测量剥离力,利用“再粘合性测试”评价从衬垫剥离的粘合剂的再粘合力。结果汇总于表 5a 和 5b 中。

[0111] 表 5a :干式层合的 ADH-1 粘合剂与氟有机硅防粘聚合物和热塑性氟化烯烷基聚合物的共混物的防粘和再粘合性结果。

防粘材料	FS1:THV-tp	防粘性(g/25mm)		再粘合性(g/25mm)	
		3d-RT	3d-HT	3d-RT	3d-HT
CE-7	1:0	10.1	15.1	1,910	1,750
实例 8	3:1	12.1	16.9	1,820	1,660
实例 9	1:1	12.7	15.9	1,720	1,490
实例 10	1:3	22.8	42.0	1,590	1,420
比较例 8	0:1	锁闭	锁闭	锁闭	锁闭

[0113] 表 5b :湿式浇注的 ADH-1 粘合剂与氟有机硅防粘聚合物和热塑性氟化烯烷基聚合物的共混物的防粘和再粘合性结果。

防粘材料	FS1:THV-tp	防粘性(g/25mm)		再粘合性(g/25mm)	
		3d-RT	3d-HT	3d-RT	3d-HT
CE-7	1:0	22.6	28.9	1,860	2,140
实例 8	3:1	26.6	34.0	1,710	2,200
实例 9	1:1	13.3	23.7	1,780	2,040
实例 10	1:3	6.1	11.2	1,700	2,170
比较例 8	0:1	锁闭	锁闭	锁闭	锁闭

[0115] 用 CE-8 的防粘衬垫制备的干式层合样品和湿式浇注样品两者均发生锁闭,即粘合带不能从衬垫移除。因而,尽管四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯热塑性三元共聚物单独不能起到防粘材料的作用,但即使在将显著量的 THV-tp 与氟有机硅共混,例如 1 : 3 的

FS1 : THV-tp 时, 获得良好的防粘性。

[0116] 比较例 9 (CE-9) 将 FS-2 (94 重量份 Q2-7786 和 6 重量份 Q2-7560 交联剂) 在 EtOAc/庚烷 (4/1 重量比) 中稀释成 10 重量% 溶液。开始时, 该溶液使 PET 膜基材去湿。然而, 在老化后, 该溶液润湿基材并能够用于形成测试衬垫。

[0117] 实例 11 (EX-11) 将 CE-9 的 10 重量% 溶液 (90 重量份) 与 THV-tp 在 MEK 中的 10 重量% 溶液 (CE-8, 10 重量份) 合并, 得到重量比为 9 : 1 的 FS-2 : THV。

[0118] 实例 12 (EX-12) 将 CE-9 的 10 重量% 溶液 (80 重量份) 与 THV-tp 在 MEK 中的 10 重量% 溶液 (CE-8, 20 重量份) 合并, 得到重量比为 4 : 1 的 FS-2 : THV。

[0119] 实例 13 (EX-13) 将 CE-9 的 10 重量% 溶液 (50 重量份) 与 THV-tp 在 MEK 中的 10 重量% 溶液 (CE-8, 50 重量份) 合并, 得到重量比为 1 : 1 的 FS-2 : THV。

[0120] 用 ADH-1 制备带 PET 背衬的有机硅粘合带。用干式层合工艺和湿式浇注工艺二者来制备样品。将所得的样品在 22°C 和 50% 相对湿度下老化 7 天 (“7d-RT”), 或者在 70°C 下老化 7 天 (“7d-HT”)。按照“防粘测试”测量剥离力, 利用“再粘合性测试”评价从衬垫剥离的粘合剂的再粘合力。结果汇总于表 6a 和 6b 中。

[0121] 表 6a : 干式层合的 ADH-1 粘合剂与氟有机硅防粘聚合物和热塑性氟化烯烃基聚合物的共混物的防粘和再粘合性结果。

防粘材料	FS2:THV-tp	防粘性(g/25mm)		再粘合性(g/25mm)	
		7d-RT	7d-HT	7d-RT	7d-HT
比较例 9	1:0	11.4	12.4	1,450	1,550
实例 11	9:1	8.9	10.3	2,090	2,320
实例 12	4:1	8.0	9.3	2,120	2,190
实例 13	1:1	5.7	7.4	1,680	1,930

[0123] 表 6b : 湿式浇注的 ADH-1 粘合剂与氟有机硅防粘聚合物和热塑性氟化烯烃基聚合物的共混物的防粘和再粘合性结果。

[0124]

防粘材料	FS2:THV-tp	防粘性(g/25mm)		再粘合性(g/25mm)	
		7d-RT	7d-HT	7d-RT	7d-HT
比较例 9	1:0	9.0	20.0	1,640	1,750
实例 11	9:1	16.6	29.5	2,260	2,300
实例 12	4:1	15.0	32.8	2,120	2,240
实例 13	1:1	7.3	14.3	1,740	1,900

[0125] 比较例使用非线性含氟丙烯酸酯聚合物。

[0126] C4MH-PEGDA 如美国专利 No. 7, 279, 210 所述制备 C4MH 和双官能丙烯酸酯 (PEGDA) 的共聚物, 并将其在 EtOAc 和 DMF 的 95 : 5 共混物中稀释为 10% 固体。

[0127] 比较例 10 (CE-10) 将 FS-1 在 EtOAc/庚烷 (4 : 1 比率) 的 10 重量% 溶液 (“SOLN-3”) 部分与 C4MH-PEGDA 在 EtOAc/DMF (95 : 5) 中的 10 重量% 溶液 (“SOLN-4”) 合并, 得到 FS-1 与 C4MH-PEGDA 的重量比为 3 : 1。

[0128] 比较例 11 (CE-11) 合并 SOLN-3 和 SOLN-4, 从而得到 FS-1 与 C4MH-PEGDA 的重量比为 1 : 1。

[0129] 比较例 12(CE-12) 合并 SOLN-3 和 SOLN-4, 从而得到 FS-1 与 C4MH-PEGDA 的重量比为 1 : 3。

[0130] 使用 10 号迈耶棒将这些防粘组合物中的每一者涂覆至聚酯膜上。然后, 除了 CE-10 在 120°C 下固化 10 分钟之外, 涂覆的样品在 150°C 下固化 10 分钟。

[0131] 使用 ADH-1 制备 PET 背衬的有机硅粘合带。样品使用干式层合工艺和湿式浇注工艺二者来制备。所得的样品在 22°C 和 50% 相对湿度下老化 3 天 (“3d-RT”), 或者在 70°C 下老化 3 天 (“3d-HT”)。按照“防粘测试”测量剥离力, 利用“再粘合性测试”评价从衬垫剥离的粘合剂的再粘合力。结果汇总于表 7a 和 7b 中。包括 CE-7 的结果以用于对比, 在 CE-7 中, 使用未共混的 FS1 作为氟有机硅防粘材料。

[0132] 表 7a : 干式层合的 ADH-1 粘合剂以及氟有机硅防粘聚合物与衍生自含氟丙烯酸酯单体和多 (甲基) 丙烯酸酯的非线性含氟丙烯酸酯的共混物的防粘和再粘合性结果。

[0133]

防粘材料	FS1:C4MH-PEGDA	防粘性(g/25mm)		再粘合性(g/25mm)	
		3d-RT	3d-HT	3d-RT	3d-HT
CE-7	1:0	10.1	15.1	1,910	1,750
比较例 10	3:1	13.8	15.9	1,870	1,700
比较例 11	1:1	88.0	110	1,740	1,890
CE-12	1:3	92.8	89.3	1,690	1,660

[0134] 表 7b : 湿式浇注的 ADH-1 粘合剂以及氟有机硅防粘聚合物与衍生自含氟丙烯酸酯单体和多 (甲基) 丙烯酸酯的非线性含氟丙烯酸酯的共混物的防粘和再粘合性结果。

[0135]

防粘材料	FS1:C4MH-PEGDA	防粘性(g/25mm)		再粘合性(g/25mm)	
		3d-RT	3d-HT	3d-RT	3d-HT
CE-7	1:0	22.6	28.9	1,860	2,140
比较例 10	3:1	24.5	29.5	1,740	2,130
比较例 11	1:1	2028	1960	1,420	1,590
CE-12	1:3	1769	1274	830	1,830

[0136] 实例 14(EX-14) 将氟化烯烃基弹性体 TFE/VF2 共聚物 (可以商品名 KYNAR 7201 得自 Elf Atochem North America, Inc., Pennsylvania) 溶于 MEK 中, 从而得到 10 重量% 溶液。将该溶液与 FS-2(94 重量份 Q2-7786 和 6 重量份 Q2-7560 交联剂) 在 EtOAc/ 庚烷 (4/1 重量比) 中的 10 重量% 溶液合并。FS-1 与弹性体氟化烯烃共聚物在所得共混物中的重量比为 1 : 1。

[0137] 实例 15(EX-15) 将 THV-e1 (四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯氟化烯烃基弹性体三元共聚物 (可以商品名 FT-2430 得自 Dyneon LLC)) 溶于 MEK 中, 从而得到 10 重量% 溶液。将该溶液与 FS-2(94 重量份 Q2-7786 和 6 重量份 Q2-7560 交联剂) 在 EtOAc/ 庚烷 (4/1 重量比) 中的 10 重量% 溶液合并。FS-1 与弹性体氟化烯烃三元共聚物在所得共混物中的重量比为 1 : 1。

[0138] 使用 10 号迈耶棒将这些防粘组合物中的每一者涂覆至聚酯膜上。然后使涂布的样品在 120°C 固化 10 分钟。

[0139] 使用 ADH-1 制备 PET 背衬的有机硅粘合带。样品使用干式层合工艺和湿式浇注工

艺二者来制备。所得的样品在 22°C 和 50% 相对湿度下老化 3 天 (“3d-RT”), 或者在 70°C 下老化 3 天 (“3d-HT”)。按照“防粘测试”测量剥离力, 利用“再粘合性测试”评价从衬垫剥离的粘合剂的再粘合力。结果汇总于表 8 中。

[0140] 表 8: 使用 ADH-1 粘合剂与氟有机硅防粘聚合物和弹性体氟化烯烷基聚合物的 1 : 1 共混物的防粘和再粘合性结果。

[0141]	防粘材料	制备方法	防粘性(g/25mm)		再粘合性(g/25mm)	
			3d-RT	3d-HT	3d-RT	3d-HT
	实例 14	干式层合	9.6	14.3	2,190	2,220
	实例 14	湿式浇注	6.7	11.5	1,890	2,130
	实例 15	干式层合	7.1	10.8	2,020	2,190
	实例 15	湿式浇注	8.1	11.1	1,830	2,160

[0142] 实例 16 (EX-16) 将 FS-1 和 C4MH-ODA 含氟聚合物 (以重量计 70 : 30) 的以重量计 1 : 1 共混物制成在 EtOAc、甲苯和庚烷的溶剂共混物中的 16 重量% 溶液。

[0143] 实例 17 (EX-17) 将 FS-1 和 THV-tp 含氟聚合物的以重量计 1 : 1 共混物制成在 EtOAc、MEK 和庚烷的溶剂共混物中的 10 重量% 溶液。

[0144] 将这些防粘组合物中的每一者涂覆至聚酯膜上并固化。用 ADH-4 制备带 PET 背衬的有机硅粘合带。使用干式层合工艺制备样品。所得的样品在 22°C 和 50% 相对湿度下老化 3 天 (“3d-RT”), 或者在 70°C 下老化 3 天 (“3d-HT”)。按照“防粘测试”测量剥离力, 利用“再粘合性测试”评价从衬垫剥离的粘合剂的再粘合力。结果汇总于表 9 中。

[0145] 表 9: 使用粘合剂 ADH-4 的防粘和再粘合性结果

[0146]

防粘材料	与 FS-1 为 1:1 重量比	防粘性(g/25mm)		再粘合性(g/25mm)	
		3d-RT	3d-HT	3d-RT	3d-HT
实例 16	C4MH-ODA	8.9	11.7	1,340	1,840
实例 17	THV-tp	12.2	15.9	1,150	1,350

[0147] C4MH 与其他丙烯酸酯和乙酸乙烯酯的共聚物的制备如下。

[0148] C4MH/BA/ODA。C4MH(70 重量%)、丙烯酸丁酯 (BA, 10 重量%) 和丙烯酸十八烷基酯 (ODA, 20 重量%) 的共聚物通过如下制备: 在存在 0.050 克 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (可以商品名 Vazo-67 得自 DuPont) 的情况下, 使 23.33 克在 EtOAc 中的 30 重量% 的 C4MH 溶液 (7.0 克固体, MW = 723, 9.68mmol) 与 1.0 克 BA 和 2.0 克 ODA (MW = 324.55, 6.16mmol) 在 13.67 克 EtOAc 中反应。加入磁力搅拌棒。溶液用氮气鼓泡一分钟。将密封瓶置于 70°C 油浴中并在搅拌同时聚合 24 小时。根据 FTIR, 没有观察到丙烯酸酯信号。将 25% 溶液用 EtOAc 稀释至 10% 用于后续配制。

[0149] C4MH/BMA。类似地, C4MH(70 重量%) 和甲基丙烯酸丁酯 (BMA, 30 重量%) 的共聚物是通过如下制备: 在存在 0.05 克 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) 的情况下, 使 7.0 克 C4MH (23.33 克 30% 的 EtOAc 溶液) 与 3.0 克 BMA 在 23.67 克 EtOAc 中在 70°C 下反应 24 小时。根据 FTIR, 没有观察到丙烯酸酯信号。所得的 25% 溶液用 EtOAc 稀释至 10% 用于后续配制。

[0150] C4MH/IOA。按照美国专利 No. 7, 199, 197 的实例 24 制备 C4MH(80 重量%) 与丙烯

酸异辛酯 (IOA, 20 重量%) 的共聚物。

[0151] C4MH/VA。C4MH(60 重量%) 与乙酸乙烯酯 (VA, 40 重量%) 的共聚物是通过在 0.05 克 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)) 的存在下, 使 6.0 克 C4MH(20 克在 EtOAc 中的 30 重量%溶液) 与 4.0 克乙酸乙烯酯 (VA) 在 16 克 EtOAc 中反应制得的。溶液用氮气鼓泡一分钟。使密封瓶在 70°C 油浴中发生聚合并且在磁力搅拌下聚合 24 小时。从 FTIR 中, 没有观察到丙烯酸酯信号。25 重量%溶液用 EtOAc 稀释至 10 重量%用于进一步配制。

[0152] 然后将线性氟化共聚物与 FS-2 氟有机硅 (94 重量份 Q2-7786 和 6 重量份 Q2-7560 交联剂; 在 4/1 重量比的 EtOAc/ 庚烷中为 10 重量%) 如表 10 中汇总的那样进行共混。

[0153] 表 10: 线性氟化共聚物组成。

实例	含氟丙烯酸酯		共混重量%	
	组成	重量比	含氟丙烯酸酯	FS-2
实例 18	C4MH/BA/OD A	70:10:20	50	50
实例 19	C4MH/IOA	80:20	50	50
实例 20	C4MH/IOA	80:20	60	40
实例 21	C4MH/BMA	70:30	50	50
实例 22	C4MH/VA	60:40	50	50

[0155] 使用 10 号迈耶棒将所得的共混物涂覆至聚酯膜上并在 120°C 下固化 10 分钟。用 ADH-1 制备带 PET 背衬的有机硅粘合带。将所得的样品在 22°C 和 50% 相对湿度下老化 7 天 (“7d-RT”), 或在 70°C 下老化 7 天 (“7d-HT”)。根据“防粘测试”测量剥离力, 利用“再粘合性测试”评价再粘合力, 如表 11 中所汇总的。为了对比, 将带 PET 背衬的带材样品直接层合至不锈钢面板上。该带材的粘合剂从不与防粘材料接触。该再粘合力为 1,620g/25mm。

[0156] 表 11: 使用干式层合的粘合剂 ADH-1 的防粘和再粘合性结果。

[0157]

实例	FS1: 线性含氟聚合物的重量比	防粘性(g/25mm)		再粘合性(g/25mm)	
		7d-RT	7d-HT	7d-RT	7d-RT
实例 18	1:1	9.9	15.3	1,510	1,770
实例 19	1:1	4.2	7.3	1,030	1,400
实例 20	2:3	5.0	7.7	1,400	1,460
实例 21	1:1	4.9	6.6	1,340	1,680
实例 22	1:1	3.4	6.9	1,380	1,510

[0158] 本发明的防粘组合物可用来形成防粘衬垫, 例如与粘合剂制品如带材和标签一起使用的那些。一种示例性的防粘衬垫示于图 1 中。防粘衬垫 20 包括第一基材 25 和粘合至基材 20 第一主表面 21 的防粘层 30。在一些实施例中, 第二防粘层可以粘合至基材 20 的第二主表面 22。图 2 中示出了一种示例性的粘合剂制品。粘合剂制品 10 包括防粘衬垫 20, 该防粘衬垫 20 包括第一基材 25 和粘合至第一基材 25 的第一主表面的防粘层 30。粘合剂制品 10 还包括与防粘层 30 接触的粘合剂层 40。在一些实施例中, 第二基材 50 粘附至粘合剂层 40。在一些实施例中, 粘合剂制品可绕其自身卷绕或者粘合剂制品的部分可相互堆叠, 使得粘合剂层 40 与第一基材 25 的第二主表面接触, 该第一基材 25 的第二主表面可涂

覆有另一防粘层。该任选的第二防粘层可独立地选自第一防粘层。在一些实施例中，第二防粘层可包含氟官能化的有机硅防粘聚合物；例如，根据本发明的防粘材料。

[0159] 示例性的粘合剂制品包括无基材双面胶带、拉伸剥离制品、单面胶带和双面胶带，包括发泡芯胶带；自卷带材、标签备料和双重背衬构造。在一些实施例中，可对防粘层和任选的基础基材进行压印。在一些实施例中，本发明的防粘材料也可以用作防水和/或防油涂层。

[0160] 在不脱离本发明范围和精神的前提下，对本发明进行的各种修改和更改对本领域内的技术人员来说将是显而易见的。

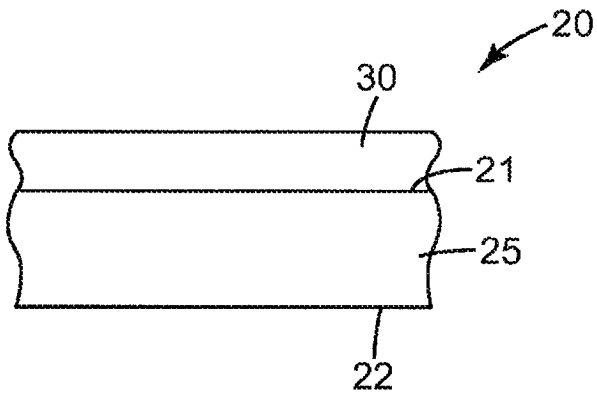


图 1

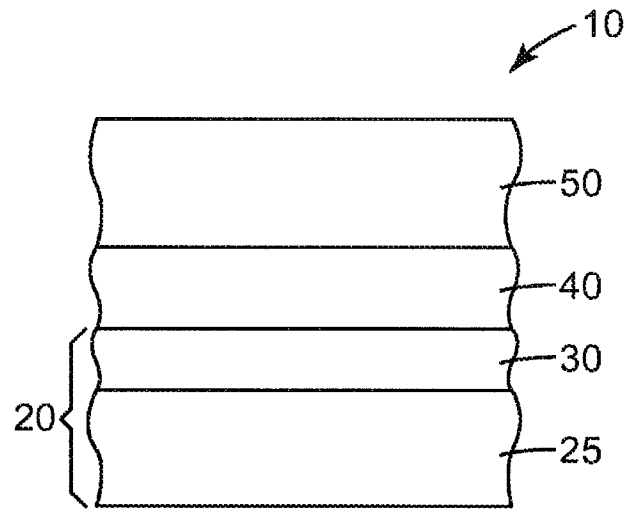


图 2