(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108659517 B
(45)授权公告日 2021.03.02

(21)申请号 201810591464.2

(22)申请日 2018.06.10

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108659517 A

(43)申请公布日 2018.10.16

(66)本国优先权数据
201810527604.X 2018.05.29 CN

(73)专利权人 广东旭坤新特材料科技有限公司
地址 511500 广东省清远市清城区高新技术产业开发区科技创新园创兴大道18号天安智谷展示服务中心自编17号
专利权人 广东聚航新材料研究院有限公司
广东南方智泉塑料科技有限公司

(72)发明人 杨淦锋 朱永祥 陈旭东 高洪海 林世康 汤立文 张奇

(74)专利代理机构 广州市科丰知识产权代理事务所(普通合伙) 44467
代理人 龚元元

(51)Int.Cl.
C08L 75/08(2006.01)
C08L 75/06(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)
B29C 41/52(2006.01)
B29C 41/26(2006.01)

(56)对比文件
CN 107955365 A,2018.04.24
CN 104403305 A,2015.03.11
CN 105384905 A,2016.03.09
CN 206048947 U,2017.03.29
CN 107187084 A,2017.09.22
CN 107933055 A,2018.04.20
CN 107857986 A,2018.03.30
CN 103568387 A,2014.02.12
CN 103073983 A,2013.05.01
CN 107840976 A,2018.03.27
陈佳美,等.光稳定剂对聚氨酯仿皮面料黄变性能的影响.《浙江理工大学学报》.2016,第35卷(第4期),第498-503页.
王一芳.聚氨酯涂层新技术.《纺织科学研究》.2004,(第2期),第52-55页及第20页.

审查员 张晨光

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种用于TPU高透漆面保护膜基膜、TPU膜及其制备方法

(57)摘要

本发明属于薄膜制造领域,公开了一种用于TPU高透漆面保护膜基膜,由以下重量份原料制备经过流延机处理后得到:硬度75～90A的TPU80～90份;爽滑剂17531～7份;抗UV-531剂6～12份;其中,流延机的模头流延出来的膜与成型辊贴合时高度为5～8cm。本发明的目的在于提供一种产品的贴合效果和耐黄变性能完美的统一的用于TPU高透漆面保护膜基膜、TPU膜及其制备方法。

CN 108659517 B

1.一种用于TPU高透漆面保护膜基膜,其特征在于,由以下重量份原料制备经过流延机处理后得到:

硬度75～90A的TPU84～90份;

爽滑剂1753 3～5份;

抗UV-531剂5～6份;

其中,流延机的模头流延出来的膜与成型辊贴合时高度为5～8cm;

所述用于TPU高透漆面保护膜基膜的熔融指数为12.8～13.2g/10min。

2.根据权利要求1所述的用于TPU高透漆面保护膜基膜,其特征在于,还包括:

增透母粒2~6份。

3.根据权利要求1或2所述的用于TPU高透漆面保护膜基膜,其特征在于,所述的TPU高透漆面保护膜基膜的厚度为0.10～0.15mm。

4.一种TPU膜,其特征在于,包括如权利要求1-3任一所述的基膜和贴合在基膜两侧的PET膜。

5.一种如权利要求4所述的TPU膜的制备工艺,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1:将硬度75～90A的TPU、爽滑剂1753、抗UV-531剂混合干燥;

步骤2:通过流延机挤出成型得到基膜;

步骤3:将PET膜贴合在基膜两侧。

6.根据权利要求5所述的TPU膜的制备工艺,其特征在于,步骤2中,流延机中螺杆各段温度设定区间为:第一进料段温度设定为:170～185℃;第二段压缩段温度设定为180～210℃;第三段均化段温度设定为:185～205℃;模头温度区间为:185～200℃。

7.根据权利要求5所述的TPU膜的制备工艺,其特征在于,所述的步骤3之后还包括切边和收卷步骤。

8.根据权利要求5所述的TPU膜的制备工艺,其特征在于,步骤1中的干燥温度和时间为80-90℃,4-6h。

一种用于TPU高透漆面保护膜基膜、TPU膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及薄膜制造领域，具体涉及一种高透TPU车身漆面保护膜基膜、TPU膜及其制备工艺。

背景技术

[0002] 汽车的普及，给我们生活带来了极大的便利，行车过程极易受到外界伤害导致车身掉漆、刮花、腐蚀等，汽车车身保护显得尤为重要，传统的车身保护膜为漆牛皮，即PVC保护膜，PVC又称聚氯乙烯，其支化度较小，经长时间曝晒，会引起变色，即变黄老化，这种膜贴在车身上，主要就是依靠其出色的硬度去保护车身。对于TPU来说，TPU为热塑性聚氨酯弹性体橡胶，具有塑料与橡胶的性能，具有很好的韧性和一定的刚度，非破坏性的划痕加热即可自动修复，与PVC类车衣膜相比耐候性较好，加入某种助剂/改变合成端体系可达到永久耐黄变。

[0003] 目前主导国内市场的为进口漆面保护膜，熟知的龙膜、3M、XPEL、威固、优帕等都为进口膜，价格昂贵，我国TPU制造业起步较晚，欧美韩日等国家技术较为成熟，国内TPU基膜质量参差不齐，主要集中在晶点、流痕问题上，影响外观，同时下游涂布厂大都选择进口基膜涂布。TPU行业每年以15％的趋势增长，市场发展前景良好!由于进口基膜时间长、费用大，这给下游企业带入了夹缝中生存的处境，降低了经济效益，同时不利于我国TPU薄膜行业的发展。

[0004] 我国的TPU薄膜的研究进展主要集中在原料和工艺的改进方面。

[0005] CN201711192068.4公开了一种用于彩虹幻彩薄膜片材的加工工艺，包括如下步骤：步骤1：将TPU原料混合干燥；步骤2：将步骤1的TPU原料加入到流延设备制作成流延膜；其中流延设备中螺杆挤出温度为：第一段加料段温度设定为：170-185℃；第二段压缩段温度设定为：180-205℃；第三段出料段温度设定为：185-200℃；模头温度设定为：180～195℃；步骤3：将步骤2的流延膜与彩虹膜上下表面进行贴合；步骤4：冷却收卷。

[0006] CN201711219564.4，公开一种透明耐黄变TPU流延膜及其加工方法，包括按照重量份数计的原料组成，硬度为80-95A的TPU料80-90份，耐黄变母粒2-4份，以及爽滑母粒1-3份，耐黄变母粒由按照重量份数计的：0.1-3份耐黄变复配体系粒子，85-95份TPU料，以及1-5份的含氢硅油组成；其中耐黄变复配体系粒子由抗氧剂和光吸收剂组成，按照重量份数计分别为0.1-2份抗氧剂，0.1-1份光吸收剂。

[0007] CN201611044121.1，公开了一种抗菌型TPU流延膜制备方法，包括以下步骤：第一步，将硅烷偶联剂、分散剂和纳米银颗粒按照重量比为1:1:1.5-3置于烷烃溶剂中，温度范围设置为50～70℃，反应时间为1～2小时，将反应液蒸馏，获得处理过的纳米银颗粒；第二步，将处理过的纳米银颗粒与TPU母料按1-5:80-100的比例混合置于反应釜中，反应釜温度范围设置为150～200℃，反应时间为4～6小时，使纳米银颗粒与TPU母料均匀混合，然后将纳米银颗粒与TPU母料的混合物在80～90℃温度范围内干燥烘干，烘干时间为1～3小时；第三步，将纳米银颗粒与TPU母料的混合物，助剂2～4％，填料二氧化硅10～15％，利用双螺杆

挤出机将上述各组分混合均匀，再将混合后的物料在除湿机中干燥3h以上，设置干燥温度为80～90℃，控制含水率小于0.02％，然后通过流延设备制备流延膜；第四步，将第三步中混合后的物料通过流延机的进料口流延到流延辊辊面上，形成薄膜，对薄膜施加压力，使得薄膜平整的贴附于流延辊的辊面上，将薄膜随流延辊移动通过冷却装置，进而将薄膜定型，最终将定型后的薄膜卷曲。

[0008] 可以发现，TPU流延膜的制备工艺已经比较成熟，材料选择也比较定型。

[0009] 但是在现有产品中，产品的贴合效果和耐黄变性能无法得到完美的统一。

发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种产品的贴合效果和耐黄变性能完美的统一的用于TPU高透漆面保护膜基膜、TPU膜及其制备方法。

[0011] 在阐述本发明的组分和方法前，对市场上常用的流延机的结构进行简单的描述：流延机包括依次布置的除湿机、单螺杆挤出机、换网器、弯头、弯头连接器、模头、成型辊、冷却辊、收卷设备；一般来说，单螺杆挤出机温度段分得越细，TPU和助剂的混合性能会更好。

[0012] 本发明的具体方案如下：一种用于TPU高透漆面保护膜基膜，由以下重量份原料制备经过流延机处理后得到：

[0013] 硬度75～90A的TPU80～90份；

[0014] 爽滑剂17531～7份；

[0015] 抗UV-531剂6～12份；

[0016] 其中，流延机的模头流延出来的膜与成型辊贴合时高度为5～8cm。

[0017] 在上述的用于TPU高透漆面保护膜基膜中，还包括：

[0018] 增透母粒2～6份。

[0019] 优选地，由以下重量份原料制备经过流延机处理后得到：

[0020] 硬度75～90A的TPU84～90份；

[0021] 爽滑剂17533～5份；

[0022] 抗UV-531剂5～6份。

[0023] 在上述的用于TPU高透漆面保护膜基膜中，所述的TPU高透漆面保护膜基膜的厚度为0.10～0.15mm。

[0024] 同时，本发明还公开了一种TPU膜，包括如上所述的基膜和贴合在基膜两侧的PET膜。PET膜的厚度相对选择性更多，一般根据贴合强度和张力数据控制来说，厚度为0.05mm。

[0025] 在上述的TPU膜的制备工艺中，包括如下步骤：

[0026] 步骤1：将如上所述的原料混合干燥；

[0027] 步骤2：通过流延机挤出成型得到基膜；

[0028] 步骤3：将PET膜贴合在基膜两侧。

[0029] 在上述的TPU膜的制备工艺中，步骤2中，流延机中螺杆各段温度设定区间为：第一进料段温度设定为：170～185℃；第二段压缩段温度设定为180～210℃；第三段均化段185～205℃；模头温度区间为：185～200℃。

[0030] 在上述的TPU膜的制备工艺中，所述的步骤3之后还包括切边和收卷步骤。

[0031] 在上述的TPU膜的制备工艺中，步骤1中的干燥温度和时间为80-90℃，4-6h。

[0032] 本发明的有益效果为：

[0033] 通过关键参数：爽滑剂、抗UV助剂、膜与成型辊贴合时高度的优选，得到了一种可以降低气泡同时提高抗老化性的膜产品。

[0034] 本发明采用的是挤出流延。相比传统吹膜法后加工涂布，更易于实现大规模生产。挤出流延法的薄膜分子排序有列，产品冷却速度快，厚薄均匀，这对比吹膜法，因吹膜法是一个吹胀过程，其产品的纵、横向的分子受到不同程度的拉伸，成型中被拉伸的分子链受热后会有明显的回缩现象。此外挤出流延的生产效率高，产品质量稳定性好。生产过程中的废料少，且较易实现在线回收、废料，材料的利用率高。综合来说，挤出流延相对传统吹膜，同样是成膜工艺，挤出流延更加容易去控制工艺，实现规模化生产。

[0035] 基膜在线贴合PET保护膜，防止运输过程中损伤基膜，为后续下游涂布厂带来了便利，采用TPU原料，其具有很好的透明性、高弹性和出色的柔韧性、环保可降解，新型新材料，符合国际所推崇的环保再生理念，可以替代90％PVC的应用；本工艺较为简单，采用流延、压辊的形式生产出来的基膜有极高的透光度，生产优质的TPU漆面基膜，打破依赖进口的局面。

具体实施方式

[0036] 下面结合实施例，对本发明作进一步的描述，但不构成对本发明的任何限制，任何在本发明权利要求范围所做的有限次的修改，仍在本发明的权利要求范围内。

[0037] 如无特殊说明，本实施例以及对比例中用量均为重量份或重量百分比。

[0038] 实施例1：

[0039] 1.物料混合：首先将硬度90A的聚醚型TPU原料与爽滑剂等功能性助剂在高速混合机中充分混合，均匀分散。配比可为86％TPU颗粒，5％爽滑剂1753，3％增透母粒，6％抗UV-531剂

[0040] 2.物料的干燥与除湿：将上述混合好的物料放入除湿机中干燥4h，温度设定为85℃

[0041] 3.TPU流延膜的加工：将上述已充分烘干的物料通过流延设备制作成流延膜。

[0042] 在螺杆三大段中进行加热混炼：

[0043] 第一段加料段温度设定为：170℃，时间8分钟；

[0044] 第二段压缩段温度设定为：183℃，时间15分钟；

[0045] 第三段出料段温度设定为：189℃，时间5分钟；

[0046] 模头温度设定为：185℃；

[0047] 通过流延加工方式制得流延膜，即成膜树脂层。模头流延出来的膜与成型辊贴合时高度为5cm，控制厚度为0.10mm；

[0048] 贴合保护层：将0.05mm的PET膜通过胶辊充分贴合在TPU流延膜上下表面；

[0049] 切边处理；

[0050] 冷却收卷。

[0051] 实施例2：

[0052] 1.物料混合：首先将硬度85A聚酯型TPU原料与爽滑剂等功能性助剂在高速混合机中充分混合，均匀分散。配比可为84％TPU颗粒，4％爽滑剂1753，6％增透母粒，6％抗UV-531

剂

[0053] 2.物料的干燥与除湿:将上述混合好的物料放入除湿机中干燥4h,温度设定为90℃

[0054] 3.TPU流延膜的加工:将上述已充分烘干的物料通过流延设备制作成流延膜。

[0055] 在螺杆三大段中进行加热混炼:

[0056] 第一段加料段温度设定为:175℃,时间8分钟;

[0057] 第二段压缩段温度设定为:180℃,时间13分钟;

[0058] 第三段出料段温度设定为:190℃,时间5分钟;

[0059] 模头温度设定为:195℃;

[0060] 通过流延加工方式制得流延膜,即成膜树脂层。模头流延出来的膜与成型辊贴合时高度为7cm,控制厚度为0.10mm;

[0061] 4贴合保护层:将0.05mm的PET膜通过胶辊充分贴合在TPU流延膜上下表面;

[0062] 5切边处理;

[0063] 6冷却收卷。

[0064] 实施例3:

[0065] 1.物料混合:首先将硬度90A的聚酯型TPU原料与爽滑剂等功能性助剂在高速混合机中充分混合,均匀分散。配比可为90%TPU颗粒,3%爽滑剂1753,2%增透母粒,5%抗UV-531剂

[0066] 2.物料的干燥与除湿:将上述混合好的物料放入除湿机中干燥4h,温度设定为85℃;

[0067] 3.TPU流延膜的加工:将上述已充分烘干的物料通过流延设备制作成流延膜。

[0068] 在螺杆三大段中进行加热混炼:

[0069] 第一段加料段温度设定为:185℃,时间5分钟;

[0070] 第二段压缩段温度设定为:195℃,时间8分钟;

[0071] 第三段出料段温度设定为:200℃,时间3分钟;

[0072] 模头温度设定为:195℃;

[0073] 通过流延加工方式制得流延膜,即成膜树脂层。模头流延出来的膜与成型辊贴合时高度为8cm,控制厚度为0.15mm;

[0074] 4.贴合保护层:将0.05mm的PET膜通过胶辊充分贴合在TPU流延膜上下表面;

[0075] 5.切边处理;

[0076] 6.冷却收卷。

[0077] 对比性能测试1:

[0078] 对比实施例1采用TPU+爽滑剂A1045+增透母粒+抗UV剂;对比实施例2采用TPU+增透母粒+抗UV剂;其余配比、工艺设置不变。

[0079] 表1:爽滑剂的选型对贴合气泡的影响

[0080]

配方 效果	实验室熔指测试	实际生产
	负荷2.16kg,GB/T3682-2000	外观及厚度均匀性
TPU+爽滑剂1753+增透母粒+抗UV剂（实施例1）	MRF：12.8~13.2g/10min	透光率90%，厚度误差2%以内，贴合效果好
TPU+爽滑剂A1045+增透母粒+抗UV剂（对比实施例1）	MRF:8~10.8g/10min	透光率90%，厚度误差4~5%，贴合有部分气泡
TPU+增透母粒+抗UV剂（对比实施例2）	MRF：6.5~9g/10min	透光率92%，薄膜黏性较大，厚度误差7%~10%，贴合有大量气泡

[0081] 改换爽滑剂A1045,实际加工发现其流动性不稳定,但不影响其基膜外观透明度,由于流动不稳定,影响其厚度均匀性,厚度误差较大,贴合时由于厚度不均匀,贴合保护膜所受的压力不均匀,贴合产生气泡。不加入爽滑剂,基膜透光率有所提高,但是由于流动性带来的不稳定性,其外观、贴合效果都较差。

[0082] 对比性能测试2：

[0083] 对比实施例3变换配方如下:抗UV剂变换为抗UV-770,其余配比、工艺设置不变。

[0084] 对比实施例4变换配方如下:抗UV剂去除,其余配比、工艺设置不变。

[0085] 表2:抗UV剂的选型对黄变性能的影响

[0086]

配方 效果	耐黄变测试，GB/T1865-2009
TPU+爽滑剂1753+增透母粒+抗UV-531（实施例1）	基膜紫外灯照射下长达130h不变黄，150h后开始变黄，耐黄变等级4~5
TPU+爽滑剂1753+增透母粒+抗UV-770（对比实施例3）	基膜紫外灯照射下97h开始变黄，耐黄变等级3.5~4
TPU+爽滑剂1753+增透母粒（对比实施例4）	基膜紫外灯照射下29h开始变黄，耐黄变等级3

[0087] 对比性能测试3：

[0088] 将1753、A1045、UV531、UV770进行灵活配伍,其余配比、工艺设置不变。

[0089] 表3添加剂的变化对综合性能的影响

[0090]

效果 / 配方	熔指	透光率	耐黄变	厚度均匀性	贴合效果
TPU+爽滑剂1753+增透母粒+抗UV-531（实施例1）	12.8~13.2g/10min	90%	4~5	2%误差	较好
TPU+爽滑剂A1045+增透母粒+抗UV-531（对比实施例1）	8~10.8g/10min	90%	4~5	4~5%误差	有气泡
TPU+爽滑剂1753+增透母粒+抗UV-770（对比实施例3）	12.1~12.9g/10min	88%	3.5~4	2~3%误差	有少许气泡
TPU+爽滑剂A1045+增透母粒+抗UV-770（对比实施例5）	7.8~9.6g/10min	89%	3.5~4	4~5%误差	有较多气泡

[0091] 通过测试反复对比，结合漆面保护膜所需要的性能、经济效益以及下游加工难易程度，TPU+爽滑剂1753+增透母粒+抗UV-531为优选配方。

[0092] 对比性能测试4：

[0093] 大体与实施例1相同，不同的地方在于模头流延出来的膜与成型辊贴合时高度发生变化如下表4。

[0094] 表4膜与成型辊贴合时高度的变化对综合性能的影响

[0095]

效果 / 高度	PET贴合（剥离力）
3cm	3.2kg/25mm，贴合有大量气泡
4cm	2.3kg/25mm，贴合有大量气泡
5cm	1.6kg/25mm，贴合无气泡
6cm	1.5kg/25mm，贴合无气泡
7cm	1.4kg/25mm，贴合无气泡
8cm	1.4kg/25mm，贴合无气泡
9cm	0.80kg/25mm，贴合有气泡
10cm	0.65kg/25mm，贴合有气泡

[0096] 测试发现，当高度＜5cm时候，贴合强度较高，但这给后期涂布加工带来了困难，甚至PET撕不下来。由于膜未来得及冷却，同时PET离模头也较近，容易高温变形，夹带气泡，导致PET贴合时候产生大量气泡，严重影响外观，若是通过急剧冷却成型辊，则膜的力学性能弱化，达不到预期效果；当高度为5～8cm时候，贴合强度适中，无气泡，满足要求；当高度＞8cm时，贴合强度急剧下降，这是由于膜充分冷却，黏性下降，要想贴合效果好，基膜需要有一定的温度，同时高度过高，夹带空气。

[0097] 上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。