



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113166602 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(21) 申请号 201880099792.9

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2018.11.29

*G09J 9/02* (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.05.27

*G09J 7/10* (2006.01)

*G09J 175/00* (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/083069 2018.11.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/108765 DE 2020.06.04

(71) 申请人 罗曼有限合伙公司

地址 德国纽威德市

(72) 发明人 安内特·克尔申 让娜·阿斯特

克斯廷·申德勒

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 丁永凡 蒋静静

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜

(57) 摘要

本发明涉及一种基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜,其包括:结晶的聚氨酯组分和/或结晶的和无定形的聚氨酯组分;和能传导的填充剂。

1. 一种基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜，  
其特征在于，  
具有直至98重量%的结晶的聚氨酯组分和/或结晶的和无定形的聚氨酯组分，和  
2重量%至80重量%的，优选2重量%至65重量%的能传导的填充剂。
2. 根据权利要求1所述的基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜，  
其特征在于，  
所述胶膜包括交联剂，其中交联剂是含异氰酸盐的组分，所述含异氰酸盐的组分颗粒  
式分散到所述聚氨酯组分中。
3. 根据权利要求1或2所述的基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜，  
其特征在于，  
所述胶膜包括  
直至40重量%的交联剂，  
直至5重量%的增稠剂，和/或  
直至5重量%的分散添加剂。
4. 根据上述权利要求中任一项所述的基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜，  
其特征在于，  
所述潜在反应性的胶膜具有在聚碳酸酯上的至少6MPa的准静态的抗剪强度。
5. 根据上述权利要求中任一项所述的基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜，  
其特征在于，  
能传导的填充剂包括金属、镀银金属、金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、含碳材  
料、能传导的聚合物、软磁材料和/或硬磁材料。
6. 一种根据权利要求1至5中任一项所述的基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜的应用，其  
中所述胶膜施加到使用地点或接合对象上，在所述使用地点或接合对象处所述胶膜最后借  
助于70°C至120°C的活化温度发挥其最终固定的连接。
7. 一种用于制造根据权利要求1至5中任一项所述的基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜  
的方法，其中
  - 将直至98重量%的结晶的聚氨酯分散体和/或结晶的和无定形的聚氨酯分散体与2重  
量%至80重量%，优选2重量%至65重量%的能传导的填充剂混合；
  - 将所述聚氨酯分散体连同分散的能传导的填充剂施加到载体，尤其能传导的载体或  
防粘衬里上，使得产生复合物；
  - 将所述复合物干燥。

## 基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜。

### 背景技术

[0002] 对胶粘连接的要求变得越来越高,以至于胶带所承受的力越来越不再足够。用于胶粘连接的应用范围也持续地增加。

[0003] 尤其实现对基于聚氨酯的、可热活化的反应性的胶膜的补救。聚氨酯胶粘剂由于聚合物分子的高的极性和在聚合物链之内的部分结晶的结构通过即使在难以胶粘的表面上也非常好的附着特性来表征。此外,聚氨酯胶粘剂相对于增塑剂、油、脂、湿气、热量并且部分地也相对于溶剂具有高的稳定性。

[0004] 借助于聚氨酯胶粘剂能够提供单组分体系,所述单组分体系能够直接使用,即不需要在应用前一刻混合组分以及直至最终硬化的适用期。

[0005] 虽然如此,单组分的、潜在反应性的体系的胶粘力仍完全对应于双组分体系的胶粘力。据此,能够借助于单组分的、潜在反应性的胶粘体系实现在聚碳酸酯(PC)上的 $>12\text{MPa}$ 的准静态的抗剪强度。

[0006] 潜在反应性在本文中表示,含水的,例如仅 $100\mu\text{m}$ 薄的聚氨酯分散层在真正粘接之前就已经能够施加到要粘接的部分上一段时间并且干燥。在室温中,所述层保持贮存稳定并且中立并且在之后加热时才进行对胶粘剂的活化从而将两个要粘接的部分粘接。由此对于用户而言能够将胶粘剂应用和胶粘连接的最终建立不仅在时间上而且在空间上分开。

[0007] 在准静态检查法中缓慢地、无冲击地且持续升高地施加负荷直至所使用的检查体断裂,在这种情况下因此确定抗剪强度并且以 $\text{MPa}$ 为单位测量。抗剪强度是固体抵抗切向剪切力的阻力。

[0008] 可热活化的、潜在反应性的胶粘体系例如从DE 102010013145A1和DE 10 2011 008 430A1中已知。

[0009] 在DE 102010013145A1中示出的胶粘料满足不同要求概况的组合,所述要求概况到目前为止尚未结合在唯一的胶粘剂体系中,一方面即潜在反应性的、在室温中就已经略微粘附的胶粘剂,所述胶粘剂在热作用下硬化并且实现将两个接合对象在结构上的粘接。“在结构上的粘接”表示,这两个接合对象通过胶粘剂接合成唯一的结构,所述结构的特征在于,在尝试将这两个接合对象之后分离的情况下粘接缝不在复合物中形成薄弱部位,而是更确切地说形成这两个接合对象之一。

[0010] DE 10 2011 008 430A1示出“干燥的”、可热活化的、潜在反应性的单组分聚氨酯膜,所述聚氨酯膜在室温中丝毫不具有胶粘力并且即使在其由于热输入和随后的冷却而活化之后也不再是粘性的,而是两个接合对象的结构上的连接的组成部分,如上文所描述的那样。在这两个所提到的申请中所描述的体系的主要优点在于如下可行性:基底表面贮存稳定地装配有反应性的胶粘剂层,也就是说,能够将胶粘剂涂层从期望的最终产品的真正的制造工艺中转移出来。因此简化了工艺流程从而也是成本更低的。

[0011] 此外,一段时间以来观察到给胶粘剂设置附加的特性的趋势。因此已知如下胶粘剂,其除了胶粘力以外也具有能传导的特性。

[0012] 能传导的胶粘剂从现有技术中已知,还有包含氨基甲酸酯的或基于氨基甲酸酯的能传导的胶粘料。因此例如W0 2014/122866 A1描述能导热的、可光硬化的胶粘料,所述胶粘料包括:聚氨酯和具有(甲基)丙烯酰基的可光聚合的单体以及无机填充剂和光引发剂。

[0013] W0 2009/090997 A1示出可硬化的、进行电磁屏蔽的胶粘接构,其由包含能导电的填充剂的、基于聚氨酯-聚脲和环氧树脂的层以及可硬化的、基于第二聚氨酯-聚脲化合物和环氧树脂而不具有填充剂的层构成。

[0014] W02016/002780A1的主题是一种包括聚氨酯-聚脲、环氧树脂和填充剂的能传导的胶粘料,其中聚氨酯-聚脲是由聚氨基化合物和氨基甲酸酯预聚物构成的反应产物。后者又是由多元醇组分、二异氰酸酯和二醇化合物构成的反应产物。成品膜通过热量输入而液化并且然后在要连接的部件之间流动。

[0015] 根据W0 2006/088127 A1的胶膜由于包含在其基于聚氨酯-聚脲和环氧树脂的可硬化的粘接层中的能导电的填充剂而具有进行电磁屏蔽的作用。

[0016] W0 2018/003704 A1示出在热作用下交联的能导电的胶粘剂,其包括特殊的氨基甲酸酯改性的多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物、单官能(甲基)丙烯酸酯低聚物、有机过氧化物以及能导电的颗粒。

[0017] 然而,上述能导电的胶粘剂均不能提供在例如>6MPa的数量级中的高的准静态抗剪强度,从而不能实现在结构上的连接。相应地,前面的能传导的胶粘体系仅适合于相对受限制的应用范围。这些胶粘剂不适用于如下应用范围,所述应用范围需要相对高的,即结构上的粘接强度,例如高的准静态抗剪强度。

[0018] 据此,存在对除了高的准静态抗剪强度之外还具有能传导的特性的胶粘剂的需求。相应的、所期望的应用领域例如是面状粘接,其对于地毯粘接或对于接触加热织物具有固有的可导出性,所述加热织物例如是座椅加热装置或可加热的壁元件。在时尚领域中也存在对融入能传导的元件的越来越大的兴趣。所有这些领域都是基于对粘接强度的相对高的要求。通过迄今为止已知的手段,在有传导能力的同时只能以单独的方式应对对高粘接强度的要求。

## 发明内容

[0019] 基于已知的现有技术,本发明的目的是,提供一种基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜,其具有扩展的应用范围,提供一种胶膜的应用以及一种用于制造所述胶膜的相应的方法。

[0020] 通过具有权利要求1的特征的胶膜实现所述目的。有利的改进方案由从属权利要求中得出。

[0021] 相应地,提出一种基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜,其根据本发明包括直至98重量%的结晶的聚氨酯组分和/或结晶的和无定形的聚氨酯组分,和2重量%至80重量%的,优选2重量%至65重量%的能传导的填充剂。

[0022] 结晶的聚氨酯组分形成干燥的膜,其具有半结晶的结构,所述半结晶的结构引起:在室温中膜不具有粘性从而能容易地重新定位。

[0023] 与其不同地,结晶的和无定形的聚氨酯组分在室温中具有轻微的粘性,即轻微的粘附性。

[0024] 基于聚氨酯的膜具有 $50^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 的熔化温度。如果膜熔化至在熔化温度范围内的熔化温度,那么其发挥粘性特性,由此能够实现接合对象相互间的预层压,即第一定向。

[0025] 膜的真正的活化在温度处于 $70^{\circ}\text{C}$ 至 $120^{\circ}\text{C}$ 的范围中时进行。在通过热活化推动的反应结束之后,存在最终固定的结构上的连接,所述连接能够持续地承受相对高的负荷力。

[0026] 通过添加能传导的填充剂现在能够明显增大潜在反应性的胶膜的应用范围。因此,具有分散的能传导的填充剂颗粒的结晶的聚氨酯组分在冷却至室温之后已经具有高的强度。这完全归因于聚氨酯组分重结晶。

[0027] 填充剂能够是能导电的、能导热的或能导磁的类型。将所述填充剂融入到结晶的聚氨酯组分和/或结晶-无定形的聚氨酯组分中,实现在聚碳酸酯上的具有 $>6\text{MPa}$ 的相对高的准静态的抗剪强度的胶粘剂体系。由此能够实现面状的、能传导的、结构上的粘接。

[0028] 以地毯粘接为例,其通常承受高的负荷。在此需要具有高的粘接强度的胶粘剂。借助于前述胶粘剂体系能够实现地毯粘接,其一方面是高强度的并且另一方面是能导出的。

[0029] 胶粘连接在纺织业中广泛传播。趋势是,在织物,诸如例如在衣物中集成电子部件。例如,呈条纹线或冲压件形式的带状导线能够设置用于在时尚领域中的光集成。因为,衣物在穿戴时通常承受高负载,所以能传导的胶粘剂体系必须具有相应高的粘接强度。前述胶粘剂体系能够满足这些要求。

[0030] 能传导的物质能够以不同颗粒形式提供。因此能够使用球形的、树枝状的、细杆状的、喷溅式(无形的)或者薄片形的颗粒。

[0031] 如果沿着胶膜的z方向的传导能力是所期望的,这通常在胶粘剂层厚时是这种情况,那么推荐使用尽可能大体积的颗粒,因为由此需克服的过渡部较少。在此再次产生如下缺点:颗粒在制造能传导的胶粘料之后在容器中更快地沉积从而不产生稳定的能传导的分散体,这明显使可处理性变难。为了防止这种情况,给包含所述颗粒的胶粘剂添加分散添加剂,这然而又造成更差的传导能力。而如果在此涉及薄的胶粘剂层,那么更期望沿着胶膜的x-y方向的传导能力。在此使用扁平的、薄片式的颗粒是有利的,所述颗粒平行于胶粘剂表面定向。

[0032] 然而要注意的是,颗粒的表面越大,就越少的颗粒能够被加入到胶粘剂体系中。

[0033] 在一个优选的改进方案中,聚氨酯组分可与异氰酸酯反应。结晶的聚氨酯组分例如能够基于阴离子的高分子聚氨酯分散剂。所述聚氨酯组分形成干燥的膜,所述膜具有半结晶的结构,所述半结晶的结构引起:在室温中膜不具有粘性从而能容易地重新定位。

[0034] 在另一优选的设计方案中,结晶的聚氨酯组分包括半结晶的聚酯聚氨酯。这实现结晶的区域的熔化,使得发挥粘性的特性,由此预层压变得可行。

[0035] 在一个优选的改进方案中,胶膜包括交联剂,例如含异氰酸酯的组分,所述组分以颗粒形式分散到聚氨酯组分中。

[0036] 具有分散的异氰酸酯颗粒的结晶的聚氨酯组分形成干燥的膜,所述膜具有半结晶的结构,所述半结晶的结构引起:在室温中膜不具有粘性从而能容易地重新定位。

[0037] 胶膜的真正的活化在温度处于 $50^{\circ}\text{C}$ 至 $120^{\circ}\text{C}$ 的范围中时进行。通过添加交联剂,例如异氰酸酯,由于通过热处理的活化附加地引起交联反应。在此,异氰酸酯基团与热塑性聚

氨基的官能团反应并且使体系交联,由此提高膜的强度。由此,胶膜即使在温度较高时也具有直至10MPa的相对高的强度。在通过热活化推动的反应结束之后存在最终固定的连接,所述连接能够持续地承受相对高的负荷力。

[0038] 在异氰酸酯基团被封端的情况下,活化温度与解封温度相关。在异氰酸酯颗粒的表面的区域中异氰酸酯基团失活的情况下,借助于异氰酸酯颗粒的熔化开始活化。

[0039] 通过将聚氨酯组分与含异氰酸酯的组分组合,在热活化之后产生特别最终固定的连接,所述连接持续地承受高负荷。

[0040] 在另一优选的实施方式中,潜在反应性的胶膜包括直至40重量%的交联剂、直至5重量%的增稠剂和/或直至5重量%的分散添加剂。

[0041] 如上文所描述的那样,交联剂引起胶粘剂在通过相应的温度活化之后的硬化。增稠剂赋予胶粘剂分散体在其制造时对于覆层所需的粘度。分散添加剂在胶粘剂制造时有助于不同的组成部分均匀地分布。

[0042] 在一个优选的改进方案中,无定形的聚氨酯组分包括聚氨酯和/或聚丙烯酸酯。这在后一种情况下发生,因为丙烯酸酯的粘接性有利于其在基底上的粘接,聚氨酯在所述基底上不太好地粘附。

[0043] 在一个优选的改进方案中,潜在反应性的胶膜在PC上具有至少6MPa的准静态的抗剪强度。由此能传导的、具有尚未有过的强度特性的胶膜是可行的。根据对填充剂的选择,抗剪强度也能够为在PC上超过8MPa的值。

[0044] 在另一优选的实施方式中,能传导的填充剂包括金属、镀银金属、金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、含碳材料、能传导的聚合物、软磁材料和/或硬磁材料。

[0045] 能导电的填充剂包括:金属,例如银;镀银金属和金属氧化物,例如镀银的铜、镀银的铝、镀银玻璃或镀银氧化锌;含碳材料,例如石墨、石墨烯、碳纳米管(CNT);和能传导的聚合物,例如聚3-己基噻吩(P3HT)。

[0046] 能导热的填充剂包括:金属氧化物,例如氧化铝;金属氢氧化物,例如氢氧化铝;和金属氮化物,例如氮化硼。

[0047] 能导磁的填充剂包括:软磁材料,例如基于钴、镍或铁的合金;和硬磁材料,例如钕铁硼(NdFeB)或钴钆。

[0048] 基于金属的填充剂的颗粒尺寸处于2nm至30 $\mu\text{m}$ 之间。呈镀银材料形式的填充剂的颗粒尺寸处于2 $\mu\text{m}$ 至100 $\mu\text{m}$ 之间,优选处于18 $\mu\text{m}$ 至75 $\mu\text{m}$ 之间。呈含碳材料形式的填充剂的颗粒尺寸通常处于3nm至70 $\mu\text{m}$ 之间。

[0049] 在当前的胶膜中包含的填充剂也能够基于由前述填充剂构成的颗粒混合物。优选地,应用由镀银材料和含碳材料构成的混合物。通过填充剂的前述组合,能够在导电能力高的同时提供具有高的准静态的抗切强度值的胶膜。

[0050] 胶膜在室温中具有少量的直至没有的粘性并且能够相应简单地定位或重新定位在使用地点处或相应的接合对象上。

[0051] 在一个优选的实施方式中,基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜具有7 $\mu\text{m}$ 至1000 $\mu\text{m}$ 的层厚度。

[0052] 上面提到的目的还通过具有权利要求6的特征的、基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜的应用来实现。相应地,将胶膜施加到使用地点或接合对象上,在该处胶膜借助于70 $^{\circ}\text{C}$ 至

120℃的活化温度最后发挥其最终固定的连接。

[0053] 这种胶膜的真正的活化在温度处于50℃至120℃的范围中时进行。在此，异氰酸盐基团与热塑性聚氨酯的官能团反应从而使体系交联，由此提高膜的强度。在通过热活化推动的反应结束之后存在最终固定的连接，所述连接能够持续地承受相对高的负荷力。

[0054] 上述目的还通过具有权利要求7的特征的用于制造基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜的方法来实现。相应地，首先将直至98重量%的结晶的分散体和/或结晶的和无定形的聚氨酯分散体与直至80重量%、优选2至65重量%的能传导的填充剂混合。接着将聚氨酯分散体连同分散的、能传导的填充剂涂覆到载体上，尤其涂覆到能传导的载体或防粘衬里上，使得产生复合物。最后将复合物干燥。

[0055] 借助于所述方法制造的，具有分散的、能传导的填充剂的基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜的优点能够从上述说明中得到。

### 具体实施方式

[0056] 下面描述实验实例。

[0057] 在一个优选的实施方式中，提供能传导的、基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜，其具有如下初始剂。聚氨酯分散体能够具有：芳族交联剂，例如甲苯二异氰酸酯化合物(TDI化合物)；和/或脂族交联剂，例如异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。例如，以下颗粒能够用作为能传导的填充剂：eConduct Aluminium 202000®、eConduct Aluminium 451500®、VP70308®、eConduct Glass352000®、eConduct 205002®和eConduct Copper341000®，均来自ECKART有限责任公司。在所执行的实验中，平均的常见的颗粒尺寸具有50µm的直径。

[0058] 基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜的一般配方能够如下形成：

组分	份额
结晶的PU组分	直至98重量%
结晶的+无定形的PU组分	直至98重量%
能传导的填充剂	2至80重量%
交联剂	0至40重量%
增稠剂	0至5重量%
分散添加剂	0至5重量%
附加的添加剂	0至5重量%

[0060] 表1

[0061] 从表1可以看出，结晶的聚氨酯组分和能传导的填充剂形成能传导的、潜在反应性的胶膜的主要组成成分。因此，具有分散的能传导的填充剂颗粒的结晶的聚氨酯组分在冷却至室温后已经具有高的强度。这完全归因于聚氨酯组分的重结晶。

[0062] 通过添加交联剂，例如异氰酸酯，由于通过热处理的活化而附加地引起交联反应。在此，异氰酸酯基团与热塑性聚氨酯的官能团反应并且使体系交联。由此，胶膜即使在较高的环境温度下也显示出在PC上的超过6MPa的相对高的强度。

[0063] 最后，能够附加地包含以下添加剂：消泡剂、稳定剂、用于着色的颜料、催化剂、抗

老化剂、光稳定剂和用于设定其他胶粘特性的其他聚合物。

[0064] 为了实验目的,制备了两种能传导的、基于聚氨酯的潜在反应性的胶膜。下面将这两种实验胶膜称为体系1和体系2。以下配方对应于液态的聚氨酯分散体。

[0065] 体系1:

组分	份额
结晶的 PU 组分	54.1 重量%
交联剂 (异氰酸酯)	11.1 重量%
能传导的填充剂 (eConduct Aluminium 451500®)	32.6 重量%
增稠剂	1.4 重量%

[0067] 表2

[0068] 当沿着z方向,即垂直于面状的胶粘剂层测量传导能力时,体系1具有0.2m0hm至0.4m0hm的相对高的传导能力。

[0069] 体系2:

组分	份额
结晶的 PU 组分	66.4 重量%
交联剂 (异氰酸酯)	13.6 重量%
能传导的填充剂 (eConduct Copper 341000®)	17.3 重量%
增稠剂	1.4 重量%

[0072] 表3

[0073] 当沿着z方向,即垂直于面状的胶粘剂层测量传导能力时,体系2在电阻为2m0hm至30m0hm的铜基底上具有相对较低的电导率。这是因为所使用的能传导的填充剂为薄片状(eConduct Copper341000®)。

[0074] 制造:

[0075] 下面描述能传导的、潜在反应性的胶膜的制造。

[0076] 液态的聚氨酯可选地与交联剂和相应的能传导的颗粒在速度混合器中均匀化。借助于刮刀将所获得的分散体施涂到基底上。将如此产生的膜在50℃中干燥5分钟。最后,得到能传导的、潜在反应性的胶膜,其层厚为100µm。

[0077] 能够在基底的第二侧上重复覆层过程,由此获得双侧的、潜在反应性的胶带。

[0078] 实验执行:

[0079] 执行下面描述的实验,以确定与胶膜体系相关的准静态抗剪强度和电导率。

[0080] 首先,将两个铜片切割、打磨和清洁。将铜片置于上下重叠的位置中,其中重叠面积为312.5mm<sup>2</sup>,并且其中将上述胶带放置在这两个铜片之间。最后,将这两个铜片和胶带彼

此压紧。这在2.5bar中于120℃中进行5分钟。然后在3.5bar中冷压3分钟。

[0081] 在下一步骤中,用欧姆表连接铜薄片的两个露出的端部。作为欧姆表使用NH-Instruments公司的Loresta-RX低电阻测量设备。

[0082] 除了测量电阻外,还进行准静态抗剪强度测试,所述测试基于PC上的312.5mm<sup>2</sup>的面积。

[0083] 实验得出以下结果:

	填充剂	在干燥的胶膜中的填充剂含量	在 PC 上的准静态抗剪强度	电导率
[0084]	镀银铝(球形)体系 1	52 重量%	9.1 MPa (2827N/312.5mm <sup>2</sup> )	0.19 至 0.4 mOhm
[0085]	镀银玻璃(薄片)	42 重量%	6.4 MPa (2000N/312.5mm <sup>2</sup> )	2.6 至 5.7 mOhm
	镀银铜(薄片)体系 2	32 重量%	8.3 MPa (2588N/312.5mm <sup>2</sup> )	2.057 至 31.400 mOhm

[0086] 表4

[0087] 实验表明,无论选择哪种能传导的填充剂,胶膜在PC上的准静态抗剪强度都超过6MPa。

[0088] 具有基于镀银金属例如镀银铝和镀银铜的填充剂的体系,即使在填充度相对较高(也就是说,与所使用的填充剂相关地甚至在超过50%的情况下)也达到在PC上的8至11MPa之间的抗剪强度。

[0089] 为了完整性,应注意的是,不具有填充剂的潜在反应性的胶膜能够实现大于12MPa的准静态的抗剪强度。