



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106103526 B

(45) 授权公告日 2021.11.12

(21) 申请号 201580015403.6

(22) 申请日 2015.03.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106103526 A

(43) 申请公布日 2016.11.09

(30) 优先权数据
61/970,594 2014.03.26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2016.09.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/021979 2015.03.23

(87) PCT国际申请的公布数据
W02015/148366 EN 2015.10.01

(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 查利·C·霍 卢永上
维贾伊·拉亚玛尼

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
代理人 牛海军

(51) Int.Cl.
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/61 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2009025924 A2, 2009.02.26
US 5691439 A, 1997.11.25
WO 2013184424 A1, 2013.12.12

审查员 段丽斌

权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

聚氨酯组合物、膜及其方法

(57) 摘要

本发明公开了将低表面能表面赋予聚氨酯层,由此污染物在该表面上呈珠状挺立以显著有利于去除过程的所提供的组合物、膜和方法。同时,所提供的制品保持优异的清晰度和可加工性,以用于表面保护应用。具有这些优良特性的组合物由一级聚异氰酸酯、一羟基聚二甲基硅氧烷和多元醇反应得到,其中该一羟基聚二甲基硅氧烷以合适的量存在,并且该多元醇选自以下各项构成的组:己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸类多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、以及它们的混合物。

1. 一种用于清漆涂层的可硬化组合物,包含:

一级多异氰酸酯,所述一级多异氰酸酯由一级二异氰酸酯制成,其中所述一级二异氰酸酯选自1,6-六亚甲基二异氰酸酯、三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,3-苯二甲基二异氰酸酯、1,4-苯二甲基二异氰酸酯、1,12-十亚甲基二异氰酸酯、2-甲基五亚甲基二异氰酸酯、或1,4-环己基二亚甲基二异氰酸酯;

一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷,所述一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷包括从丙烯酸主链分支的聚二甲基硅氧烷侧链,所述一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷以相对于所述可硬化组合物的总重量计0.1重量%至5.0重量%范围内的量存在;和

多元醇,所述多元醇选自由以下各项组成的组:己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸类多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、以及它们的混合物。

2. 根据权利要求1所述的可硬化组合物,其中所述可硬化组合物为两部分可硬化组合物,所述两部分可硬化组合物包含:

第一部分,所述第一部分包含所述多异氰酸酯;和

第二部分,所述第二部分包含所述多元醇和所述一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷的混合物。

3. 根据权利要求2所述的可硬化组合物,其中所述第一部分还包含选自以下各项的催化剂:锡催化剂、锌催化剂、铋催化剂、锆催化剂、铝催化剂、胺催化剂、以及它们的混合物。

4. 一种用于清漆涂层的硬化组合物,所述硬化组合物通过将根据权利要求1至3中任一项所述的可硬化组合物的组分一起反应来获得。

5. 根据权利要求4所述的硬化组合物,其中所述硬化组合物为透明的。

6. 根据权利要求4所述的硬化组合物,其中所述硬化组合物显示出根据雾度测试所测量的小于7%的雾度。

7. 根据权利要求4所述的硬化组合物,其中所述硬化组合物在环境温度和压力下显示出的推进水接触角在95度至112度范围内。

8. 根据权利要求4所述的硬化组合物材料,其中所述硬化组合物具有至少40%的交联密度。

9. 一种制品,所述制品包括涂覆有根据权利要求4至8中任一项所述的硬化组合物的基底。

10. 一种制备耐污染复合膜的方法,包括:

通过将下列组分一起反应来提供清漆涂层:

一级多异氰酸酯,所述一级多异氰酸酯由一级二异氰酸酯制成,其中所述一级二异氰酸酯选自1,6-六亚甲基二异氰酸酯、三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,3-苯二甲基二异氰酸酯、1,4-苯二甲基二异氰酸酯、1,12-十亚甲基二异氰酸酯、2-甲基五亚甲基二异氰酸酯、或1,4-环己基二亚甲基二异氰酸酯;

一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷,所述一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷包括从丙烯酸主链分支的聚二甲基硅氧烷侧链,所述一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷以相对于所述清漆涂层的总重量计0.1重量%至5.0重量%范围内的量存在;和

多元醇;

将所述清漆涂层涂覆到基层上;以及

在所述反应期间在时间间隔内在所述清漆涂层上提供自由表面,所述时间间隔足以允许聚二甲基硅氧烷官能团迁移至所述自由表面,由此将耐污染特性赋予所述复合膜。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述多元醇选自以下各项组成的组:己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸类多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、以及它们的混合物。

聚氨酯组合物、膜及其方法

技术领域

[0001] 本发明提供了聚氨酯组合物、衍生膜以及相关的方法。更具体地,所提供的聚氨酯组合物为可用于保护性膜应用的热固性聚氨酯。

背景技术

[0002] 聚氨酯是对商业和工业而言很重要的合成聚合物。聚氨酯的特征在于氨基甲酸酯(-NH-CO-O-)化学键,其通常通过多官能异氰酸酯与多官能二醇或多元醇在存在催化剂的情况下进行反应来制备。热塑性聚氨酯的特征在于具有自有序嵌段结构的线性聚合物链,然而热固性聚氨酯为由共价键高度交联的。

[0003] 根据用于制备聚氨酯的二异氰酸酯和二醇或多元醇成分,这些材料可被工程化以显示较高程度的耐化学品性和宽泛的材料特性范围。通常,聚氨酯极其耐用并且为柔性的,因此是许多应用的理想材料。此类应用包括例如高弹性泡沫座椅、刚性泡沫绝缘面板、微孔泡沫密封件和垫圈、软管、弹性体轮和轮胎、机动车悬架轴衬、电子灌封化合物、高性能粘合剂、涂层和密封剂、合成纤维、以及地毯衬底。

[0004] 聚氨酯膜和涂层在保护基底免受环境风化、化学暴露、热和/或磨蚀方面可为极其有利的。聚氨酯涂层和膜能够耐受苛刻的环境,因此适于户外应用。

[0005] 国际公布No.WO 1994/013465公开了基于聚氨酯的保护层,以用于保护压印的多层膜。该参考公开了包含脂族二异氰酸酯与聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或聚丙烯酸类多元醇的反应产物的表面层能够在室内和户外应用中提供足够的保护。该参考还公开了基于聚氨酯的保护性表面层可为交联或非交联的,并且可为溶剂型。

[0006] 国际公布No.WO 1994/013496公开了具有基底、被设置在基底上的一个或多个彩色层、以及一个保护性表面层的多层图形制品。保护性表面层可包含由芳族二异氰酸酯与聚酯多元醇反应所得的聚氨酯或由脂族二异氰酸酯与聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或聚丙烯酸类多元醇反应所得的聚氨酯。

[0007] 国际公布No.WO 1993/024551公开了包含二聚体酸和用于各种基底上的涂层的低分子量脂环族组分的含水聚氨酯分散体。涂层可为保护性涂层或装饰性涂层,并且可提供所需特性诸如耐化学性、防水性、耐溶剂性、韧性、耐磨性和耐久性。

[0008] 先前已公开了通过将聚氨酯层设置在黑色聚氯乙烯膜上构造所得的全黑色膜。聚氨酯层基于聚酯和包含6重量%的丙烯酸聚二甲基硅氧烷的聚酯多元醇,在透光膜和涂层应用中不具有足够的光学特性。

[0009] 常规聚氨酯涂层遇到的一个技术问题涉及耐污染特性。即使耐化学品的聚氨酯表面上的污染物被吸收,还是会出现永久性色斑,从而影响美观。通过形成低表面能表面诱导污染物在表面上呈“珠状”,从而有利于去除污染物,此类耐污染特性可得以增强。在以前,形成低表面能的工作重点是使用例如二甲醇聚二甲基硅氧烷或二胺聚二甲基硅氧烷来将聚二甲基硅氧烷添加到聚合物主链中。这些组合物在美国专利No.5,691,439(Slack等人)、6,271,332(Lohmann等人)以及7,732,055(Nesten等人)中有所公开。遗憾的是,这些方法倾

向于提供在膜表面处存在极少量的硅氧烷的多孔结构,这会损害防水性、耐化学性和耐污染特性。

发明内容

[0010] 已发现通过一羟基聚二甲氧基硅氧烷、多异氰酸酯和多元醇反应制得的交联两部分聚氨酯保护膜可提供惊人的低表面能和易清洁特性。在此聚氨酯的聚合中,一羟基硅氧烷用作保持共价键合至多异氰酸酯链末端的链终止剂。硅氧烷官能团的位置使硅氧烷能够更容易到达膜的表面。还发现多异氰酸酯的分子结构也会影响所得的聚氨酯膜的表面能。具体地,发现一级烷基异氰酸酯有利于将硅氧烷迁移至膜表面,因此提供相比于二级烷基异氰酸酯更低的表面能。这些膜可被制成光学透明的膜并且特别适用于清漆涂层和油漆的保护膜。

[0011] 在一个方面,提供了可硬化组合物。可硬化组合物包含:一级多异氰酸酯;以相对于可硬化组合物的总重量计0.1重量%至5.0重量%范围内的量存在的一羟基聚二甲基硅氧烷;以及选自由以下各项组成的组的多元醇:己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸类多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、以及它们的混合物。

[0012] 在另一个方面,提供了包含以下各项的可硬化组合物:一级多异氰酸酯;一羟基聚二甲基硅氧烷;以及选自由以下各项组成的组的多元醇:己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、丙烯酸类多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、以及它们的混合物。

[0013] 在又一个方面,提供了复合膜,该复合膜包括:基层;延伸跨过基层的透明清漆涂层,该清漆涂层包含:一级多异氰酸酯;一羟基聚二甲基硅氧烷;以及选自以下项构成的组的多元醇:己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸类多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、以及它们的混合物。

[0014] 在另一方面,提供了制备耐污染复合膜的方法。该方法包括:通过将一级多异氰酸酯、一羟基聚二甲基硅氧烷以及多元醇一起反应来提供清漆涂层;将清漆涂层涂覆到基层上;在反应期间在时间间隔内在清漆涂层上提供自由表面,该时间间隔足以允许聚二甲基硅氧烷官能团迁移至自由表面,由此将耐污染特性赋予复合膜。

[0015] 本发明公开了所提供的组合物、膜和方法,所述组合物、膜和方法将低表面能表面赋予聚氨酯层,由此污染物在该表面上呈珠状挺立,以显著有利于去除过程。同时,所提供的制品保持优异的清晰度和可加工性,以用于表面保护应用。易清洁特性使得这些材料特别适用于保护车辆的涂漆表面,这种表面经常受到天气诸如雨、雪、雨夹雪、结冰以及环境污染物诸如灰尘、煤尘、粉尘、空气中污染物、路面残留物、鸟粪等的影响。将保护膜设置在这些表面上方可将美感的外观赋予车辆,并且即使在反复清洗和洗涤循环后也能持续保持该外观。

[0016] 以上发明内容并非旨在描述本文所述的贮存器以及相关排放组件的每个实施方案或每种实施方式。相反,根据附图,参考如下具体实施方式和权利要求书,对本发明更完整的理解将变得显而易见。

附图说明

[0017] 图1-3示出了根据各种实施方案的聚氨酯复合膜的横截面正视图。

[0018] 定义

[0019] 如本文所用:

[0020] “环境温度”意指在25摄氏度的温度和1个大气压(大约100千帕)下;

[0021] “催化剂”意指可加快化学反应速度的物质;

[0022] “二醇”意指具有恰好两个羟基官能度的化合物;

[0023] “二异氰酸酯”意指具有恰好两个异氰酸酯官能度的化合物;

[0024] “硬化”意指改变组合物的物理状态或化学状态,使其从可流动的状态转变为更不易流动的状态,从发粘状态转变为不发粘状态,从可溶状态转变为不可溶状态,以通过其在化学反应中的消耗减少可聚合材料的量,或将材料从特定分子量转变为更高分子量。

[0025] “可硬化的”意指能够被硬化。

[0026] “多异氰酸酯”意指具有两个或更多个异氰酸酯官能度的化合物;

[0027] “多元醇”意指具有两个或更多个羟基官能度的化合物;以及

[0028] “一级烷基异氰酸酯”意指其上连接有异氰酸酯基的碳原子还具有两个氢原子。

具体实施方式

[0029] 如本文所用,术语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些益处的本文所述的实施方案。然而,在相同的情况下或其他情况下,其他实施方案也可能是优选的。此外,对一个或多个优选实施方案的表述并不暗示其他实施方案是不可用的,也并非意图将其他实施方案排除在本发明范围之外。

[0030] 除非上下文另有明确指出,否则本文和所附权利要求书中使用的单数形式“一个”、“一种”和“该”包括多个指代物。因此,举例来说,对“一种”或“该”组分的提及可包括本领域技术人员已知的一种或多种组分或其等同形式。另外,术语“和/或”意指所列元件中的一个或全部元件或者所列元件中的任何两个或更多个元件的组合。

[0031] 值得注意的是,术语“包括”及其变型在这些术语出现在所附说明书中时不具有限制性含义。此外,“一”、“一个”、“该”、“至少一个”及“一个或多个”在本文中可互换使用。

[0032] 本文中可能使用相对性术语诸如左、右、向前、向后、顶部、底部、侧面、上部、下部、水平、垂直等,如果是这样,则该相对性术语来自在特定图中观察的视角。然而,这些术语只用于简化描述,而不以任何方式限制本发明的范围。附图未按比例绘制。

[0033] 贯穿本说明书的对“一个实施方案”、“某些实施方案”、“一个或多个实施方案”或“实施方案”的引用,意味着结合实施方案描述的特定特征、结构、材料或特性被包括在本发明的至少一个实施方案中。因此,贯穿本说明书的多处出现的短语,如“在一个或多个实施方案中”、“在某些实施方案中”、“在一个实施方案中”或“在实施方案中”不是必须指本发明的相同实施方案。此外,具体特征、结构、材料或特性可在一个或多个实施方案中以任何合适的方式组合。

[0034] 分层结构和组合物

[0035] 根据一个实施方案的复合膜在图1中示出并且以标号100指示。复合膜100包括具有顶表面104和底表面105的清漆涂层102。基层106沿着清漆涂层102的底表面105延伸,并沿着基本上整个底表面105接触该清漆涂层102。优选地,将清漆涂层102层合至基层106。

[0036] 尽管基层106在此处以平片示出,但其可采取任何多个不同的形状。例如,基层106

可具有包括正曲率和/或负曲率区域的三维轮廓。示例性基层包括片材、装饰性制品、图形等。即使基层106被制成平片形式,其随后也可被冲切、热成形、压印、凹陷或以其他方式形成不同于初始形状的形状。在一些实施方案中,基层106是能够被拉伸至待保护的给定基底上方的任何聚合物,诸如脂族热塑性聚氨酯或聚氯乙烯。可任选地使用独立的粘合剂或机械装置以将基层106紧固到基底。

[0037] 清漆涂层102由可硬化组合物形成,该可硬化组合物的组分一起反应以提供硬化组合物。在示例性实施方案中,可硬化组合物包括多元醇、多异氰酸酯和一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷。通过催化可硬化组合物的组分聚合成交联网络而发生硬化。

[0038] 利用具有三个或更大官能度的反应组分的重量除以聚氨酯总重量再乘以100来计算聚氨酯的交联密度。较高的交联密度例如超过30%的交联密度通常与刚性聚氨酯材料相关联。然而,使用一级脂族多异氰酸酯能够使聚氨酯为柔性并且具有较高的交联密度。当第二反应组分的多异氰酸酯含量为约50重量%或更多时,交联密度可为至少25%,至少26%,至少27%,至少28%,至少29%,至少30%,至少31%,至少32%,至少33%,至少34%,至少35%,至少36%,至少37%,至少38%,至少39%,或至少40%。

[0039] 在一些实施方案中,清漆涂层102由两部分可硬化组合物制备,其中在硬化以制备最终聚氨酯制品之前要将第一部分和第二部分混合一段时间。在一个示例性两部分组合物中,第一部分包含多异氰酸酯,而第二部分包含多元醇、一羟基聚二甲基硅氧烷和合适催化剂的混合物。第一部分和第二部分中的一者或两者可在合适的溶剂中稀释或以不溶解的形式提供。优选地,在环境温度和环境大气压下,第一部分和第二部分两者呈液态。

[0040] 使用溶剂可有助于调整两部分可硬化组合物的第一部分和/或第二部分的粘度。此类溶剂包括例如乙醚乙酸酯、乙酸酯、酮、苯衍生物、以及它们的混合物。尽管优选情况是所使用的溶剂量足以有利于第一部分和第二部分互相混合,同时所使用的溶剂也能够硬化清漆涂层102之前蒸发,但对于所使用的溶剂量没有具体限制。通过加热和/或真空或两者可有利于此类蒸发。

[0041] 包括清漆涂层102的可硬化组合物的各种组分将在下文进行进一步的描述。应当理解该描述并非详尽描述,并且本文所述的可硬化组合物可任选地包含附加组分。还应注意,无需将可硬化组合物限于清漆涂层102。

[0042] 第一,所提供的硬化聚氨酯组合物包含多元醇。在聚氨酯合成中,通常多元醇的羟基基团(-OH)与异氰酸酯组分的官能团在存在合适催化剂的情况下反应。合适的多元醇包括聚酯组合物、聚丙烯酸组合物、聚醚组合物、聚碳酸酯组合物、聚亚烷基组合物、己内酯组合物、聚烯烃组合物、以及它们的混合物。特别优选的多元醇包括己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸类多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、以及它们的混合物。

[0043] 可用于所提供实施方案中的多元醇的典型分子量通常在28g/mol至6000g/mol的范围内。然而,分子量在上述范围之外的二元醇和多元醇也可用于这些可硬化组合物。

[0044] 合适的多元醇可从多种渠道商购获得。所述多元醇可以商品名DESMOPHEN和MULTRANOL购自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation,Pittsburgh,PA),以商品名FORMREZ购自康涅狄格州格林尼治的康普顿公司(Crompton Corporation of Greenwich,CT),以商品名JONCRYL或PLURACOL购自德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF Corporation of Ludwigshafen,Germany),以商品名ACRYLOID购自密歇根州米德兰的陶氏

化学公司 (Dow Chemical Company, Midland, MI), 以商品名CAPA购自瑞典佩什托普的柏斯托公司 (Perstorp of Perstorp, Sweden), 以商品名TERATHANE购自日本东京的可丽乐公司 (Kuraray Company, Ltd. of Tokyo, Japan)、以商品名TERATHANE购自特拉华州威明顿的杜邦公司 (Dupont Company of Wilmington, DE), 以商品名DIEXTER购自新泽西州德特福德的COIM美国公司 (COIM USA Inc, West Deptford, NJ), 以商品名K-FLEX购自康乃狄克州诺沃克的King Industries专用化学品公司 (King Industries Specialty Chemicals of Norwalk, CT), 以商品名POLY BD和KRASOL购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的美国克雷威利公司 (Cray Valley USA of Exton, PA), 以及以商品名STEPANOL购自伊利诺伊州诺斯菲尔德斯泰潘公司 (Stepan Company, Northfield, IL) (Stepen Company of Northfield, IL), 以及以商品名URETHHALL购自伊利诺伊州芝加哥的HallStar公司 (Hall Star Company of Chicago, IL)。

[0045] 第二, 所提供的可硬化组合物包含合适的多异氰酸酯, 其特征在于具有化学式为 $N=C=O$ 的两个或更多个异氰酸酯官能团。多异氰酸酯可为脂族或芳族的, 并且还可为一级、二级、三级或它们的混合。然而, 在优选的实施方案中, 多异氰酸酯组分为一级多异氰酸酯。已发现一级多异氰酸酯的分子结构显著增强硅氧烷官能团迁移到组合物的自由表面的能力。这些官能团可轻松迁移, 继而降低硬化组合物的表面能, 从而生成趋于抵制污染物的易清洁表面。

[0046] 二级烷基多异氰酸酯和具有更高官能度的多异氰酸酯未显示出在一级多异氰酸酯上所观察到的有利特性。不受理论的束缚, 假设更高阶的多异氰酸酯可能受到相当大的空间或链/环张力效应的影响, 该影响表现为即使当这些基团被设置在聚合物链的末端处, 也能延迟硅氧烷基团的迁移。

[0047] 一级多异氰酸酯可由一级二异氰酸酯制成。用于合成一级多异氰酸酯的特别合适的一级二异氰酸酯包括但不限于1,6-六亚甲基二异氰酸酯、三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,3-二甲苯二异氰酸酯、1,4-二甲苯二异氰酸酯、1,12-十亚甲基二异氰酸酯、2-甲基五亚甲基二异氰酸酯、或1,4-环己基二亚甲基二异氰酸酯。

[0048] 所选择的多异氰酸酯通常影响所得的聚氨酯的耐久性。对于需要户外耐候性的制品, 脂族多异氰酸酯通常更优选。对于用于真空热成形为三维制品的柔性片材料, 合适的一级多异氰酸酯可为例如缩二脲或异氰尿酸酯树脂。

[0049] 第三, 所提供的可硬化组合物包含一官能的硅氧烷组分, 诸如一羟基聚二甲基硅氧烷。在优选实施方案中, 聚二甲基硅氧烷为丙烯酸聚二甲基硅氧烷, 其中聚二甲基硅氧烷为丙烯酸主链的侧链分支。因为该硅氧烷组分具有一个官能度, 因此在清漆涂层组合物的聚合期间用作链终止剂。

[0050] 已发现一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷的量与清漆涂层的某些特性有关, 诸如清晰度、抗紫外光性和热老化性能。如之后将在实施例中所报告的那样, 加入超过相对于可硬化组合物的总重量的5重量%的一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷将得到具有一定程度雾度的膜, 而该雾度对于清漆涂层的施加而言是不可接受的。

[0051] 优选地, 一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷的量足以赋予所得清漆涂层102可接受的低表面能和易清洁特性, 并且不会不当地损害其光学特性。在示例性实施方案中, 一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷以基于可硬化组合物的总重量计至少0.1重量%、至少0.3重量%或至

少0.5重量%的量存在。优选地,一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷以基于可硬化组合物的总重量计至多6重量%、至多5重量%或至多4重量%的量存在。据信聚二甲基硅氧烷官能团在清漆涂层102表面处的浓度大于在清漆涂层102本体中的浓度,从而提供所观察到的增强的“干擦”清洁特性。

[0052] 在一些实施方案中,可硬化组合物包含以相对于可硬化组合物的总重量计0.1重量%并且以0.1重量%的增量增加(即,0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5.0)到最多至5.0重量%并包含5.0重量%的范围内的量存在的一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷,并且一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷的量可在其中的任何范围内(例如,0.5重量%至5.0重量%,0.5重量%至4.5重量%,0.7重量%至4.8重量%等)。

[0053] 可硬化组合物优选地包含与多元醇和异氰酸酯组合物结合的催化剂,以便有利于组分之间的反应。普遍公认用于聚氨酯聚合中的常规催化剂可适用于本发明。例如,可使用基于铝、铋、锡、钒、锌、锆的催化剂,胺催化剂或、它们的混合物。尽管基于汞的催化剂是次优选的,但也可被使用。优选的催化剂包括基于锡的催化剂,诸如二丁基锡化合物。特别优选的催化剂选自以下各项组成的组:二醋酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酰丙酮酸二丁基锡、二硫醇二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二马来酸二丁基锡、丙酮基丙酮酸二丁基锡、和氧化二丁基锡。催化剂优选地包括基于第一组分中的总溶液重量计的至少10份/百万份(ppm)优选地为至少25ppm或更大。

[0054] 可硬化组合物可包含常规用于保护性聚合物涂层的其他添加剂。这些添加剂可包括例如抗氧化剂或紫外线辐射稳定剂。如果需要为清漆涂层102着色,则也可可为可硬化组合物着色。尽管无机或有机颜料可造成聚氨酯层的光学和机械性能劣化,但仍可向聚氨酯中加入少量颜料,同时仍能实现可接受的耐候性、耐化学品性和抗热性,以及良好的抗磨蚀和耐刮擦性。

[0055] 特别优选的着色剂为颜料和染料。适合添加至聚氨酯层的颜料和染料可呈浆料形式。可用于本发明的聚氨酯层的可商购获得颜料包括以商品名ISOVERSAL获自德国屈尔滕的ISL Chemie股份有限公司(ISL Chemie GmbH of Kürten,Germany)和以商品名LUCONYL获自德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF of Ludwigshafen,Germany)的颜料。通常,可以0.5pph(份/100)到至多10pph的量将染料着色剂添加至聚氨酯层,并且不会无法接受地损害聚氨酯的有利特性。

[0056] 再次参见图1,基层106基本上用作清漆涂层102的背衬。可通过硬化如上所述的用于清漆涂层102的两部分可硬化组合物或使用任何其他合成方法来获得基层106。基层106的合成和聚合过程可共同进行或分步进行。

[0057] 在示例性实施方案中,基层106由聚氨酯、聚酯和/或聚烯烃(诸如聚丙烯、聚乙烯以及聚乙烯和聚丙烯的共混物,乙烯改性的共聚物(诸如乙烯-醋酸乙烯酯、乙烯-(甲基)丙烯酸、乙烯-甲基丙烯酸酯和它们的共混物))制得。使得复合膜具有能够保护汽车外表面的具体所需特性的组合物包含烯烃/乙烯基羧酸酯共聚物的离聚物,诸如乙烯-丙烯酸和乙烯-甲基丙烯酸共聚物与各种金属阳离子包括锂、钠、钾、锌、铝和钙的阳离子结合的离聚物。合适的商用离聚物树脂包括可以商品名SURLYN购自特拉华州威尔明顿杜邦公司

(E.I.DuPont de Nemours&Co.of Wilmington,DE)的材料。

[0058] 在优选实施方案中,基层106为可提供优异的光学特征、较高的柔性、良好的抗热性和抗紫外线性以及良好的防碎屑性(或防石击性)的脂族热塑性聚氨酯。

[0059] 可使用任何多种已知的常规涂覆技术来将可硬化涂层组合物涂覆在基层106上。可用的涂覆技术的示例包括麦勒棒涂布、喷涂、丝网印刷、旋转筛涂布、以及直接凹版印刷涂布、反向凹版印刷涂布、压涂和偏置凹版印刷涂布。这些技术可任选地用于涂覆本文所公开的任何其他复合膜层。

[0060] 图2示出了根据第二实施方案的复合膜200,其具有与图1的复合膜基本上类似的清漆涂层202和基层206,并且还包含粘合剂层208和粘合剂衬件210。如图所示,粘合剂层208延伸跨过并接触基层206的与接触清漆涂层202的侧面相对的主表面。因此,在此构型中,基层206插置在清漆涂层202与粘合剂层208之间。在复合膜200的底表面上,粘合剂层208受到剥离衬件210的保护,剥离衬件延伸跨过并接触粘合剂层208,由此将粘合剂层插置在基层206与剥离衬件210之间。

[0061] 剥离衬件210任选地用作载体膜,当使用复合膜200时,可丢弃载体膜。例如,在最终用户施加复合膜200的典型应用中,剥离衬件210可从粘合剂层208剥离,然后清漆涂层202、基层206和粘合剂层208共同遍布并向下压贴至待保护的基底。

[0062] 尽管此处未示出,但在图2示出的构型中可省去剥离衬件210。如果没有剥离衬件,则复合膜200可围绕自身卷绕以便存放,由此清漆涂层202自身保护粘合剂层208,同时也起到剥离衬件的作用。在该实施方案中,粘合剂层208与清漆涂层202之间的粘合剂可被调整,以充分地将卷保持在一起并且还允许通过展开该卷而容易地分配该复合膜200。

[0063] 在优选实施方案中,粘合剂层208为在环境条件下通常会发粘的压敏粘合剂。合适的压敏粘合剂可基于聚丙烯酸酯、合成和天然橡胶、聚丁二烯和共聚物、或聚异戊二烯和共聚物。也可使用基于硅氧烷的粘合剂,诸如聚二甲基硅氧烷和聚甲基苯基硅氧烷。特别优选的压敏粘合剂包括基于聚丙烯酸的粘合剂,这种粘合剂可显示出高清晰度、UV稳定性和抗老化性等有利特性。适用于保护性膜的应用的聚丙烯酸粘合剂在例如美国专利No.4,418,120 (Kealy等人);RE24,906 (Ulrich)、4,619,867 (Charbonneau等人);4,835,217 (Haskett等人)以及国际公布No.WO 87/00189 (Bonk等人)中有所论述。

[0064] 优选地,聚丙烯酸压敏粘合剂包含C4-C12丙烯酸烷基酯和丙烯酸的可交联共聚物。可在具有或没有交联剂的情况下使用粘合剂。可用的交联反应包括化学交联和离子交联。该化学交联剂可包括聚氮丙啶和/或双酰胺,该离子交联剂可包括铝、锌、锆的金属离子、或它们的混合物。也可使用化学交联剂和离子交联剂的混合物。在一些实施方案中,聚丙烯酸压敏粘合剂包括增粘剂诸如松香酯。用于本发明的粘合剂还可包含添加剂,诸如磨砂玻璃、二氧化钛、二氧化硅、玻璃珠、蜡、增粘剂、低分子量热塑性塑料、低聚物质、增塑剂、颜料、金属闪光粉和金属粉末,只要这些添加剂的量不会不当地降低粘合剂粘结至表面的性能。

[0065] 粘合剂层208为压敏粘合剂的替代形式,其可包含热熔融粘合剂,该热熔融粘合剂在室温下不发粘,但在加热后会变得发粘。这类粘合剂包括丙烯酸类树脂、乙烯-乙酸乙烯酯和聚氨酯材料。

[0066] 通常,粘合剂层208以25微米至560微米范围内的厚度提供。对于某些应用诸如将

复合膜200施加至汽车外部,可能期望的是粘合剂至少初始为可重新定位的,使得可在形成持久粘结之前调整片材以适配在期望的位置处。此类可重新定位性可通过例如美国专利No.3,331,729 (Danielson等人)中所公开的那样在粘合剂表面上提供一层微玻璃泡来实现。

[0067] 图3示出了根据另一实施方案的复合膜300,其共享了上述复合膜100和200的许多方面。与前述复合膜类似,复合膜300包括清漆涂层302、基层306、以及可选的粘合剂层308和剥离衬件310。然而,复合膜300还包括在清漆涂层302的顶表面304的上方延伸并与该项表面接触的清漆涂层衬件312,使得清漆涂层302插置在清漆涂层衬件312与基层306之间。

[0068] 清漆涂层衬件312也可用作复合膜300的载体膜,在制造、包装、存储和分配复合膜300期间保护清漆涂层302的向外表面。通常将清漆涂层衬件312层合至清漆涂层302的顶表面304,然后在清漆涂层302基本上完全固化之后剥离清漆涂层衬件。在一些应用中,清漆涂层衬件312可与清漆涂层302保持接触,直至准备将被保护的制品运送至最终用户。在另一个应用中,可在成型工艺诸如真空热成形之前将清漆涂层衬件312从清漆涂层302上剥离。

[0069] 对用于清漆涂层衬件312的材料没有特别限制,但优选的是清漆涂层衬件312不会沿着清漆涂层302轻易滑动并且可从清漆涂层302容易地剥离。用于清漆涂层衬件312的示例性材料包括聚对苯二甲酸乙二酯、聚烯烃、改性聚烯烃、以及它们的混合物。

[0070] 在典型的实施方案中,清漆涂层302的顶表面304为平滑的,从而得到有光泽的外观。在某些应用中,可能期望复合膜300具有喷砂面。这可通过提供具有粗糙纹理的清漆涂层衬件312来实现,在清漆涂层完全硬化之前,将清漆涂层衬件压贴至清漆涂层302以复制其纹理。可随后剥离清漆涂层衬件312,以生成具有较小光泽度的粗糙化表面的清漆涂层302。

[0071] 至于复合膜100、200和300中的任一个复合膜,可将一个或多个层涂覆或层压至复合膜100、200和300的任一主表面,或另选地将一个或多个层插置在复合膜100、200和300中存在的任何两个相邻层之间。此类一个层或多层可与已描述的那些层类似,也可存在结构或化学差异。不同的层可包括例如挤出的片材、金属蒸汽涂层、印刷图形、颗粒和底漆,并且可为连续或不连续的层。例如,可将附加接合层设置在基层206与粘合剂层208之间或基层306与粘合剂层308之间,以改善粘合剂与基层之间的粘合性能。

[0072] 如果需要,可将复合膜100的基层106层压至基底诸如车身面板上。或者,可以基层已粘附或以其他方式联接到基底的构型该提供基层106。

[0073] 可将一个或多个附加层永久性地或暂时设置在清漆涂层102的顶表面104、清漆涂层202的顶表面204、清漆涂层302的顶表面304上。例如,清漆涂层可自身包括多个清漆涂层。类似于清漆涂层102、202、302,可将本文所描述的其他层中的任一个其他层着色以改变复合膜的外观。

[0074] 与复合膜100,200,300相关的其他特征、选项和优点在美国专利No.6,607,831 (Ho等人)以及6,383,644 (Fuchs)中有进一步的描述。

[0075] 制备方法

[0076] 复合膜100,200,300的制备涉及形成所描述的两个或多个层,随后互相连接这些层。构成复合膜100,200,300的层可平行或连续制备。

[0077] 特别是清漆涂层,可使用为本领域普通技术人员已知的常规技术形成。此类技术

包括例如涂覆或挤出到基底上。本领域的技术人员可使用分批或连续技术,将已公开的可硬化清漆涂层组合物涂覆或挤出到基底上。

[0078] 在示例性方法中,在涂覆或挤出到幅材上之前,用于清漆涂层的两部分可硬化组合物的第一部分通过首先将多元醇组分与一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷、合适的溶剂(如果需要)以及任何可选的添加剂混合来制备。两部分可硬化组合物的第二部分包含异氰酸酯组分以及任何溶剂或可选的添加剂。然后以适当的量混合第一部分和第二部分,以获得期望的NCO:OH比率。NCO:OH比率优选地在0.75至1.25之间。然后将组合物涂覆于合适的基底上。

[0079] 在一些实施方案中,使用常规设备诸如刮刀涂布机、辊涂布机、逆转辊涂布机、凹口棒涂布机、幕式涂布机、轮转涂布机或旋转式印刷机来将多元醇组分和异氰酸酯组分的混合物涂覆到基底诸如聚氨酯基层上。涂覆可采用手动铺开或自动方式,并且可根据分批或连续工艺中的任一者来执行涂覆。可按需对组合物的粘度进行调整以与所使用的涂布机类型相适应。

[0080] 然后干燥所涂覆的可硬化组合物,并且在实施方案中,在升高的温度下使其部分硬化。优选使用渐增的温度特征图首先蒸发溶剂,然后部分固化组合物。在使用连续工序的情况下,这些工序可沿着移动的幅材发生。例如,对于固体含量为约45%的0.0076厘米(0.003英寸)厚湿涂层,可使用的温度特征图为在80°C下蒸发2分钟,随后在125°C下固化10分钟。通常,优选在25°C至150°C的温度范围内干燥和/或硬化涂层组合物。

[0081] 清漆涂层在干燥和硬化步骤期间的工序可对其表面特性具有显著影响。

[0082] 一个考虑事项具体涉及清漆涂层上存在自由表面。例如,据信硬化反应期间在清漆涂层上提供自由表面会引起聚二甲基硅氧烷官能团迁移至自由表面或在自由表面处取向,由此赋予复合膜所观察到的耐污染特性。出人意料的是,观察到在清漆涂层上设置清漆涂层衬件(诸如图3中的清漆涂层衬件312)时,可显著地功能化自由表面。因此,优选的是在涂覆清漆涂层与将清漆涂层衬件层合至清漆涂层的工序之间具有足够的时间间隔,使得聚二甲基硅氧烷官能团可测量地迁移至自由表面。

[0083] 根据相关信息并确信,如果形成具有自由表面的清漆涂层与将清漆涂层衬件层合至(或以其他方式设置在)自由表面的工序之间有足够的时间间隔,则将得到邻近清漆涂层顶表面的聚二甲基硅氧烷官能团的基本浓度梯度。此类浓度梯度沿着复合膜的厚度维度限定,并且可观察到在复合膜顶表面的位置与距离复合膜顶表面较远的位置之间的聚二甲基硅氧烷官能团的浓度差异,其中当硬化清漆涂层时不存在自由表面。

[0084] 聚氨酯层的厚度可根据最终用户的需要而变化。通常,硬化后的膜厚度为至少0.05毫米、至少0.075毫米、或至少0.1毫米。在一些实施方案中,硬化后的膜厚度为至多1.27毫米、至多1.1毫米、或至多1.0毫米。

[0085] 应用和特性

[0086] 本发明提供的制品可应用于多种基底中的任一基底。此类基底可类似于图1-3中的复合膜100,200,300为平坦的,或可具有三维复合曲率的轮廓。当需要将这些制品粘附至此类曲面时,优选的是复合膜具有足够的柔韧性以适形于基底的表面,而不会在边缘分层或显著褶皱。

[0087] 可能适于保护的常用基底包括例如保险杆招牌、柱、摇板、轮罩、车门面板、行李箱

和引擎盖、后视镜外壳、仪表盘、脚垫和门槛。在示例性施加方法中,可通过单一连续运动将膜施涂至基底,同时从粘合剂层剥离剥离衬件,以此将复合膜施加至合适的基底。

[0088] 在一些实施方案中,将所提供的复合膜100,200,300应用至汽车、货车、摩托车、火车、飞机、海上交通工具和雪地车的外表面。在另选的实施方案中,可将复合膜施加至除汽车以外的结构的表面,诸如固定装置、房屋和建筑表面。可主要在室内或自然条件下的室外应用这些膜。所提供的复合膜100,200,300在户外尤其有利,这不仅是因为它们的低表面能和易清洁特性,还因为它们保持在保持高柔韧性的同时显示出优异的耐候性、耐化学性和耐磨性。

[0089] 在一些实施方案中,复合膜100,200,300具有暴露的顶表面。有利地,清漆涂层102提供期望的光学和机械性能的组合,使得其特别适合作为保护性膜应用中的最外层。

[0090] 清漆涂层或复合膜的光学特性可通过所测量的透光率和雾度值来表征。通常希望具有可用于清漆涂层应用的最低雾度。清漆涂层样品的透射值和雾度值可例如使用购自马里兰州哥伦比亚的毕克-加特纳公司(BYK-Gardner of Columbia,MD)的Haze-Gard Plus仪器测得。硬化的清漆涂层或复合膜优选显示出小于6%、小于5%、小于4%、小于3.5%、或小于3%的雾度,雾度值根据在后面实施例章节中所描述的雾度测试来测量。

[0091] 硬化的清漆涂层102还表现出有抵制液体污染物趋势的耐污染、低表面能表面,从而导致当被设置在清漆涂层表面时污染物呈“珠状挺立”。由于这些污染物不会润湿清漆涂层表面,因此非常有利于清洁保护性膜。清漆涂层102的表面能可使用接触角测试通过实验来表征。在一些实施方案中,该硬化组合物在环境温度和压力下显示出的推进水接触角为至少97度、至少99度、至少101度、至少102度、或至少103度的。在一些实施方案中,推进水接触角为至多125度、至多122度、至多119度、至多117度、或至多116度。

[0092] 在一些实施方案中,硬化组合物在环境温度和压力下显示出的推进水接触角在97度至125度(含125度,增量为1度)的范围内,以及该范围内的任何范围(例如100度至115度)。

[0093] 按如下方式设想并描述了具体的示例性实施方案A-AM,但这些示例性实施方案并非旨在限制本发明:

[0094] A.可硬化组合物包含:一级多异氰酸酯;以相对于可硬化组合物的总重量计0.1重量%至5.0重量%范围内的量存在的一羟基聚二甲基硅氧烷;以及选自由以下各项组成的组的多元醇:己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸类多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、以及它们的混合物。

[0095] B.可硬化组合物包含:一级多异氰酸酯;一羟基聚二甲基硅氧烷;以及选自由以下各项组成的组的多元醇:己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、丙烯酸类多元醇、聚烯烃多元醇、以及它们的混合物。

[0096] C.实施方案B的可硬化组合物,其中一羟基聚二甲基硅氧烷以相对于可硬化组合物的总重量计0.1重量%至5.0重量%范围内的量存在。

[0097] D.实施方案A或C的可硬化组合物,其中一羟基聚二甲基硅氧烷以相对于可硬化组合物的总重量计0.1重量%至4.0重量%范围内的量存在。

[0098] E.实施方案D的可硬化组合物,其中一羟基聚二甲基硅氧烷以相对于可硬化组合物的总重量计1.0重量%至4.0重量%范围内的量存在。

- [0099] F. 实施方案A-E中任一项的可硬化组合物,其中可硬化组合物的异氰酸酯与羟基的化学计量比在0.75:1至1.25:1的范围内。
- [0100] G. 实施方案A-F中任一项的可硬化组合物,其中可硬化组合物为两部分可硬化组合物,其包含:包含多异氰酸酯的第一部分、以及包含多元醇与一羟基聚二甲基硅氧烷的混合物的第二部分。
- [0101] H. 实施方案G的可硬化组合物,其中第一部分与第二部分中的一者或两者还包含选自以下各项组成的组的溶剂:乙醚乙酸酯、乙酸酯、丙酮、苯衍生物、以及它们的混合物。
- [0102] I. 实施方案G或H的可硬化组合物,其中第一组分还包含催化剂。
- [0103] J. 实施方案I的可硬化组合物,其中催化剂选自以下各项:锡催化剂、锌催化剂、铋催化剂、锆催化剂、铝催化剂、胺催化剂、以及它们的混合物。
- [0104] K. 实施方案A-J中任一项的可硬化组合物,其中多异氰酸酯为脂族多异氰酸酯。
- [0105] L. 通过将实施方案A-K中任一项的可硬化组合物的组分一起反应来获得硬化组合物。
- [0106] M. 实施方案L的硬化组合物,其中硬化组合物为基本上透明的。
- [0107] N. 实施方案L或M的硬化组合物,其中硬化组合物显示出根据雾度测试所测量的小于7%的雾度。
- [0108] O. 实施方案L或M的硬化组合物,其中硬化组合物显示出根据雾度测试所测量的小于5%的雾度。
- [0109] P. 实施方案O的硬化组合物,其中硬化组合物显示出根据雾度测试所测量的小于4%的雾度。
- [0110] Q. 实施方案L-P中任一项的硬化组合物,其中硬化组合物在环境温度和压力下显示出的推进水接触角在95度至112度范围内。
- [0111] R. 实施方案Q的硬化组合物,其中硬化组合物在环境温度和压力下显示出的推进水接触角在97度至112度范围内。
- [0112] S. 实施方案R的硬化组合物,其中硬化组合物在环境温度和压力下显示出的推进水接触角在99度至112度范围内。
- [0113] T. 实施方案L-S中任一项的硬化组合物,其中硬化组合物具有至少25%的交联密度。
- [0114] U. 实施方案T的硬化组合物,其中硬化组合物具有至少30%的交联密度。
- [0115] V. 实施方案U的硬化组合物,其中硬化组合物具有至少40%的交联密度。
- [0116] W. 一种制品,该制品包括涂覆有实施方案L-V中任一项的硬化组合物的基底。
- [0117] X. 一种复合膜,该复合膜包括:基层;延伸跨过基层的透明清漆涂层,该清漆涂层包含:一级多异氰酸酯;一羟基聚二甲基硅氧烷;以及选自以下项构成的组的多元醇:己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸类多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、以及它们的混合物。
- [0118] Y. 实施方案X的复合膜,其中基层包含脂族热塑性氨基甲酸酯。
- [0119] Z. 实施方案X的复合膜,其中基层包含聚氯乙烯。
- [0120] AA. 实施方案X-Z中任一项的复合膜,其中清漆涂层具有暴露的顶表面和接触基层

的底表面。

[0121] AB. 实施方案X-AA中任一项的复合膜,还包括延伸穿过并接触基层的粘合剂层,其中基层插置在清漆涂层与粘合剂层之间。

[0122] AC. 实施方案AB的复合膜,其中粘合剂层包含压敏粘合剂。

[0123] AD. 实施方案AB的复合膜,其中粘合剂层包含热熔融粘合剂。

[0124] AE. 实施方案X-AD中任一项的复合膜,其中一羟基聚二甲基硅氧烷为一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷。

[0125] AF. 实施方案AB-AE中任一项的复合膜,还包括延伸穿过并接触粘合剂层的剥离衬件,其中粘合剂层插置在基层与剥离衬件之间。

[0126] AG. 实施方案X-AF中任一项的复合膜,还包括延伸穿过并接触清漆涂层的清漆涂层衬件,其中清漆涂层插置在基层与清漆涂层衬件之间。

[0127] AH. 实施方案X-AG中任一项的复合膜,其中复合膜中的每一层均为透明的。

[0128] AI. 制备耐污染复合膜的方法,该方法包括:通过将一级多异氰酸酯、一羟基聚二甲基硅氧烷以及多元醇一起反应来提供清漆涂层;将清漆涂层涂覆到基层上;在反应期间在时间间隔内在清漆涂层上提供自由表面,该时间间隔足以允许聚二甲基硅氧烷官能团迁移至自由表面,由此将耐污染特性赋予复合膜。

[0129] AJ. 实施方案AI的方法,其中多元醇选自自由以下各项组成的组:己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸类多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、以及它们的混合物。

[0130] AK. 实施方案AI或AJ的方法,还包括将清漆涂层衬件层合至清漆涂层的顶表面。

[0131] AL. 实施方案AK的方法,其中清漆涂层衬件包含选自自由以下各项组成的组的聚合物:聚对苯二甲酸乙二酯、聚烯烃、以及改性聚烯烃。

[0132] AM. 实施方案AK或AL的方法,其中清漆涂层衬件具有粗糙化表面纹理,以在从清漆涂层剥离清漆涂层衬件时减小复合膜的光泽度。

[0133] 测试方法

[0134] 墨标记和干擦

[0135] 通过将膜施涂至白色油漆面板上以模拟覆盖汽车金属面板的保护膜来测试复合膜的耐污染特性。在30PSI的施涂压力下,利用由水和异丙醇(75:25)的混合物组成的施涂液体来施涂该膜。使用黑色SHARPIE永久性墨水记号笔在复合膜上画三条线。3分钟后,评价膜被墨水润湿的程度。以适当的手压使用纸巾尝试擦除画出的线。

[0136] 接触角

[0137] 使用滴剂形状分析系统DSA-100(德国汉堡的克吕士公司(Kruss, Hamburg, Germany))的技术手册中所描述的过程来测量清漆涂层的推进水接触角和后退水接触角。测量系统配备数字照相机、自动液体分配器和样品台,通过自动放置水滴(其中水滴具有约5微升的尺寸),无需手动操作即可测量接触角。自动地捕捉水滴形状,然后通过计算机水滴形状分析来进行分析,以测定推进水接触角和后退水接触角。

[0138] 雾度

[0139] 在30PSI的施涂压力下,利用由水和异丙醇(75:25)的混合物组成的施涂液体来将复合膜施涂在透明的100微米(0.004英寸)的聚苯二甲酸乙二酯上。使用可购自马里兰州哥

伦比亚的美国毕克-加特纳公司 (Byk Gardner USA, Columbia, MD) 的 Haze-Gard Plus 测量雾度值。

[0140] 耐污染特性

[0141] 根据在将各种液体施涂至清漆涂层之前和之后的颜色改变来测量复合膜的耐污染特性。在 207KPa (30PSI) 的施涂压力下, 利用由水和异丙醇 (75:25) 的混合物组成的施涂液体来将复合膜施涂至白色油漆面板。使用可购自新西泽州劳伦斯维尔的 Datacolor International 公司 (Datacolor International, Lawrenceville, NJ) 的 CS-5 色度传感器测量来将各种污染液体施涂至清漆涂层之前和之后的颜色改变。以约 25 微米 (1 英寸) 的直径点来将污染液体施涂至清漆涂层。在室温下经过 24 小时后, 利用石油脑 (VM&P) 来清洁污染液体。每个样品均测量了 ΔE 、 ΔL 、 Δa 和 Δb 。污染液体的细节记录于下表 1 中。测试结果记录于下表 2 中。

[0142] 实施例

[0143] 表 1: 所使用的材料

名称	描述	供应商
1,4-丁二醇	增链剂	宾夕法尼亚州纽顿的阿科化学 (Arco Chemical, Newtown Square, PA)
C-1090	聚碳酸酯多元醇	得克萨斯州休斯敦的可乐丽美国公司 (Kuraray America, Houston, TX)
CAB 381-01	乙酸丁酸纤维素均化剂	田纳西州金斯波特的伊斯特曼化学公司 (Eastman Chemical, Kingsport, TN)

[0145]

CAPA 3031	己内酯多元醇	比利时布鲁塞尔的苏威集团 (Solvay SA, Brussels, Belgium)
DBTDL	二月桂酸二丁基锡催化剂	宾夕法尼亚州阿伦敦的空气化工产品公司 (Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA)
DESMODUR N3390	一级脂族多异氰酸酯	新泽西州惠帕尼的拜耳公司 (Bayer Corp., Whippany, NJ)
DESMODUR Z4470	二级脂族多异氰酸酯	新泽西州惠帕尼的拜耳公司 (Bayer Corp., Whippany, NJ)
FOMREZ 44-111	聚酯多元醇	康涅狄格州米德尔堡的科聚亚公司 (Chemtura Corp., Middlebury, CT)
FOMREZ 55-112	聚酯多元醇	康涅狄格州米德尔堡的科聚亚公司 (Chemtura Corp., Middlebury, CT)
FOMREZ 55-225	聚酯多元醇	康涅狄格州米德尔堡的科聚亚公司 (Chemtura Corp., Middlebury, CT)
H12MDI	二级脂族二异氰酸酯	新泽西州惠帕尼的拜耳公司 (Bayer Corp., Whippany, NJ)
聚氨酯清漆涂层	聚氨酯组合物	表 2 中的美国专利 6607831 中的组合物
MCR-C12	一甲醇封端的聚二甲基硅氧烷 (Mw: 1000)	宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特有限公司 (Gelest Inc., Morrisville, PA)
SPF6	基于聚氨酯的透明涂料保护膜	明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN)
TEGO 5000	羟基官能团聚二甲基硅氧烷	德国埃森的伊诺力克工业股份有限公司 (Evonik Industries AG Germany)
TEGO 5001	一羟基丙烯酸聚二甲基硅氧烷	德国埃森的伊诺力克工业股份有限公司 (Evonik Industries AG Germany)
TINUVIN-292	受阻胺	德国路德维希港的巴斯夫股份公司 (BASF corporation, Ludwigshafen, Germany)
TINUVIN-571	紫外线吸收剂:	德国路德维希港的巴斯夫股份公司 (BASF corporation, Ludwigshafen, Germany)
TINUVIN-405	紫外线吸收剂:	德国路德维希港的巴斯夫股份公司 (BASF corporation, Ludwigshafen, Germany)
TOLONATE HDT-LV	一级脂族多异氰酸酯	德克萨斯州弗里波特的 Vencorex Chemicals 公司 (Vencorex Chemicals, Freeport,

		TX)
沥青	柴油燃料中有 10%的沥青	
[0146] ATF1	Toyota ATF 型 T-IV 自动传输液	加利福尼亚州托伦斯的丰田汽车美国销售公司(Toyota Motor Sales, USA, Torrance, CA)
路面焦油	柴油燃料中有 10%的路面焦油	明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company, St. Paul, MN)
ATF2	DEXRON III/MECRON 自动传输液	肯塔基州科文顿市的亚什兰公司(Ashland Inc. Covington KY)

[0147] 实施例1

[0148] 在圆底烧瓶中将15.8克C-1090多元醇、4.0克CAPA 3031多元醇、0.3克MCR-C12和0.01克DBTDL与51.8克双丙酮醇并搅拌5分钟以生成第一反应组分,以此制备两部分聚氨酯组合物。

[0149] 第二反应组分由在63.2克双丙酮醇中的8.69克TOLONATE HDT-LV组成。在室温下将第一反应组分和第二反应组分以1:1的体积比混合并搅拌5分钟,然后倾注到SPF6基底上并利用常规的#12麦勒棒手动拖曳以形成厚度为约30微米(0.0012英寸)的涂层。在120℃的对流烘箱中将带涂层的膜固化1小时。所得的涂层表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立的优异特性以及优异的干擦性能。

[0150] 实施例2

[0151] 两部分聚氨酯组合物的制备方法与实施例1相同,不同的是第一反应组分通过在圆底烧瓶中将15.8克C-1090多元醇、0.3克MCR-12和0.01克DBTDL与28.3克双丙酮醇混合而制备。第二反应组分由在38.2克双丙酮醇中的6.12克TOLONATE HDT-LV组成。在室温下将第一反应组分和第二反应组分以1:1的体积比混合5分钟,然后将其倾注到SPF6基底上并用常规的#12麦勒棒手动拖曳以制备厚度为约30微米(0.0012英寸)的涂层。在120℃的对流烘箱中将带涂层的膜固化1小时。所得的涂层表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立的优异特性以及优异的干擦性能。

[0152] 比较例C1

[0153] 两部分聚氨酯组合物的制备方法与实施例1相同,不同的是在圆底烧瓶中将50.25克H12MDI、31.25克FOMREZ 44-111、1.5克MCR-CR12和0.01克DBTDL混合在一起,然后加热至70℃并保持一小时。然后向烧瓶中加入加入50克二甲基甲酰胺(DMF)和13.6克1,4-丁二醇,继续反应2小时。然后将1.4克TINUVIN 292、2.0克TINUVIN 571和300克DMF加入烧瓶中。20分钟后,将烧瓶冷却至20℃以获得在DMF中的25%固体聚二甲基硅氧烷(PDMS)封端的热塑性聚氨酯(TPU)。然后将聚氨酯组合物倾注到SPF6基底上并用常规的#12麦勒棒手动拖曳,以形成厚度为约30微米(0.0012英寸)的涂层。在80℃的对流烘箱中将带涂层的膜固化1小时。所得的涂层未表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立,也未表现出干擦性能。

[0154] 比较例C2

[0155] 两部分聚氨酯组合物的制备方法与实施例1相同,不同的是由8.4克FOMREZ 55-112、8.4克FOMREZ 55-225、8.4克CAPA 3031、1.8克TINUVIN 405和1.3克TINUVIN 292组成的第一反应组合物与12克丙二醇一甲基乙醚乙酸酯、14克醋酸丁酯、25.3克二甲苯和1.83克CAB 381-01在圆底烧瓶中混合,并在室温下混合1小时。然后将第二反应组分(30.3克DESMODUR N3390)添加至烧瓶中并在室温下混合5分钟。混合物充分混合后,将聚氨酯组合

物倾注到SPF6基底上并用常规的#12麦勒棒手动拖曳,以形成厚度为约30微米(0.0012英寸)的涂层。在80℃下放置2分钟并在110℃的对流烘箱中放置10分钟以固化带涂层的膜。所得的涂层未表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立,也未表现出干擦性能。

[0156] 实施例3

[0157] 两部分聚氨酯组合物的制备方法与比较例C2相同,不同的是向第一反应组分中加入了10克TEGO 5001。所得的涂层表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立的优异特性以及优异的干擦性能。

[0158] 实施例4

[0159] 两部分聚氨酯组合物的制备方法与实施例3相同,不同的是向第一反应组分中加入了2.0克TEGO 5001。所得的涂层表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立的优异特性以及优异的干擦性能。

[0160] 实施例5

[0161] 两部分聚氨酯组合物的制备方法与实施例3相同,不同的是向第一反应组分中加入了3.0克TEGO 5001。所得的涂层表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立的优异特性以及优异的干擦性能。

[0162] 实施例6

[0163] 两部分聚氨酯组合物的制备方法与实施例3相同,不同的是向第一反应组分中加入了5.0克TEGO 5001。所得的涂层表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立的优异特性以及优异的干擦性能。

[0164] 实施例7

[0165] 两部分聚氨酯组合物的制备方法与实施例3相同,不同的是向第一反应组分中加入了8.0克TEGO 5001。所得的涂层表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立的优异特性以及优异的干擦性能。

[0166] 实施例8

[0167] 两部分聚氨酯组合物的制备方法与实施例3相同,不同的是向第一反应组分中加入了14.0克TEGO 5001。所得的涂层表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立的优异特性以及优异的干擦性能。

[0168] 实施例9

[0169] 两部分聚氨酯组合物的制备方法与比较例C2相同,不同的是由99.15克表1中所述的聚氨酯清漆涂层溶液组成的第一反应组分与0.85克TEGO-5001在圆底烧瓶中混合,然后在室温下充分混合10分钟。第二反应组分由17.1克DESMODUR N3390组成。第一反应组分与第二反应组分以100/17.1的重量比混合。然后将聚氨酯组合物倾注到SPF6基底上并用常规的#12麦勒棒手动拖曳,以形成厚度为约30微米(0.0012英寸)的涂层。在80℃下放置2分钟并在110℃的对流烘箱中放置10分钟以固化带涂层的膜。所得的涂层表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立的优异特性以及优异的干擦性能。

[0170] 实施例10

[0171] 两部分聚氨酯组合物的制备方法与实施例9相同,不同的是由98.3克表1中所述的聚氨酯清漆涂层溶液组成的第一反应组分与1.7克TEGO-5001混合。然后将聚氨酯组合物倾注到SPF6基底上并用常规的#12麦勒棒手动拖曳,以形成厚度为约30微米(0.0012英寸)的

涂层。所得的涂层表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立的优异特性以及优异的干擦性能。

[0172] 实施例11

[0173] 两部分聚氨酯组合物的制备方法与实施例9相同,不同的是由97.45克表1中所述的聚氨酯清漆涂层溶液组成的第一反应组分与2.55克TEGO-5001混合。然后将聚氨酯组合物倾注到SPF6基底上并用常规的#12麦勒棒手动拖曳,以形成厚度为约30微米(0.0012英寸)的涂层。所得的涂层表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立的优异特性以及优异的干擦性能。

[0174] 比较例C3

[0175] 两部分聚氨酯组合物的制备方法与实施例9相同,不同的是由99.15克表1中所述的聚氨酯清漆涂层溶液组成的第一反应组分与0.85克TEGO-5001混合。第二反应组分由27.95克DESMODUR Z4470(第二脂族多异氰酸酯)组成并代替DESMODUR N3390被添加到第一反应组分中。在室温下将第一反应组分与第二反应组分混合5分钟。所得的涂层未表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立,也未表现出干擦性能。

[0176] 比较例C4

[0177] 两部分聚氨酯组合物的制备方法与比较例C3相同,不同的是向第一反应组分中加入了1.7克TEGO 5001。第二反应组分由27.95克DESMODUR Z4470组成并代替DESMODUR N3390被添加到第一反应组分中。在室温下将第一反应组分与第二反应组分混合5分钟。所得的涂层未表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立,也未表现出干擦性能。

[0178] 比较例C5

[0179] 两部分聚氨酯组合物的制备方法与比较例C3相同,不同的是向第一反应组分中加入了2.55克TEGO 5001。第二反应组分由27.95克DESMODUR Z4470组成并代替DESMODUR N3390被添加到第一反应组分中。在室温下将第一反应组分与第二反应组分混合5分钟。所得的涂层未表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立,也未表现出干擦性能。

[0180] 比较例C6

[0181] 两部分聚氨酯的制备方法与实施例3相同,不同的是向第一反应组分中加入了0.30克TEGO 5000。所得的涂层外观浑浊,摸起来发粘,未表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立,也未表现出干擦性能。

[0182] 比较例C7

[0183] 两部分聚氨酯组合物的制备方法与实施例3相同,不同的是向第一反应组分中加入了0.60克TEGO 5000。所得的涂层外观浑浊,摸起来发粘,未表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立,也未表现出干擦性能。

[0184] 比较例C8

[0185] 两部分聚氨酯的制备方法与实施例3相同,不同的是向第一反应组分加入了0.91克TEGO 5000。所得的涂层外观浑浊,摸起来发粘,未表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立,也未表现出干擦性能。

[0186] 比较例C9

[0187] 评估可商购获得的氨基甲酸酯保护膜(得自美国德克萨斯州圣安东尼奥的XPEL Technologies公司(XPEL Technologies, Corp, San Antonio, TX, USA)的XPEL Ultimate膜),其未表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立,也未表现出干擦性能。

[0188] 比较例C10

[0189] 评估可商购获得的氨基甲酸酯油漆保护膜 (PPF C, 美国弗吉尼亚州马丁斯维尔的圣科公司 (PPF C SunTek, Martinsville, VA USA)), 其未表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立, 也未表现出干擦性能。

[0190] 比较例C11

[0191] 评估可商购获得的氨基甲酸酯油漆保护膜 (DEFENZALL, 美国麻萨诸塞州阿克顿的Haartz公司 (Haartz Corp, Acton, MA, USA)), 其未表现出SHARPIE记号笔墨水呈珠状挺立, 也未表现出干擦性能。

[0192] 表2:耐污染特性(颜色改变- ΔE , ΔL , Δa , Δb)

[0193]

	沥青	ATF1	路面焦油	ATF2
比较例 C2	$\Delta E=0.90$ $\Delta L=-0.06$ $\Delta a=-0.21$ $\Delta b=0.88$	$\Delta E=0.27$ $\Delta L=-0.02$ $\Delta a=-0.22$ $\Delta b=0.16$	$\Delta E=0.75$ $\Delta L=-0.06$ $\Delta a=-0.18$ $\Delta b=0.73$	$\Delta E=0.24$ $\Delta L=-0.01$ $\Delta a=0.19$ $\Delta b=0.14$
实施例 3	$\Delta E=1.39$ $\Delta L=-0.16$ $\Delta a=-0.42$ $\Delta b=1.32$	$\Delta E=0.41$ $\Delta L=-0.27$ $\Delta a=0.16$ $\Delta b=0.27$	$\Delta E=1.14$ $\Delta L=-0.25$ $\Delta a=-0.32$ $\Delta b=1.06$	$\Delta E=0.48$ $\Delta L=-0.35$ $\Delta a=0.25$ $\Delta b=0.22$
实施例 4	$\Delta E=1.24$ $\Delta L=-0.20$ $\Delta a=-0.36$ $\Delta b=1.17$	$\Delta E=0.41$ $\Delta L=-0.24$ $\Delta a=0.14$ $\Delta b=0.30$	$\Delta E=0.95$ $\Delta L=-0.17$ $\Delta a=-0.33$ $\Delta b=0.87$	$\Delta E=0.42$ $\Delta L=-0.28$ $\Delta a=0.18$ $\Delta b=0.26$
实施例 5	$\Delta E=0.50$ $\Delta L=-0.44$ $\Delta a=0.23$ $\Delta b=0.01$	$\Delta E=1.15$ $\Delta L=-0.21$ $\Delta a=-0.33$ $\Delta b=1.08$	$\Delta E=0.42$ $\Delta L=-0.34$ $\Delta a=-0.25$ $\Delta b=-0.01$	$\Delta E=0.96$ $\Delta L=-0.15$ $\Delta a=-0.28$ $\Delta b=0.90$
实施例 6	$\Delta E=0.30$ $\Delta L=-0.19$ $\Delta a=0.23$	$\Delta E=1.32$ $\Delta L=-0.31$ $\Delta a=-0.37$	$\Delta E=0.47$ $\Delta L=-0.30$ $\Delta a=-0.35$	$\Delta E=1.08$ $\Delta L=-0.35$ $\Delta a=-0.34$

[0194]

	沥青	ATF1	路面焦油	ATF2
	$\Delta b=0.07$	$\Delta b=1.23$	$\Delta b=0.03$	$\Delta b=0.97$
实施例 7	$\Delta E=0.38$ $\Delta L=-0.23$ $\Delta a=0.30$ $\Delta b=0.04$	$\Delta E=1.58$ $\Delta L=-0.44$ $\Delta a=-0.52$ $\Delta b=1.42$	$\Delta E=0.47$ $\Delta L=-0.37$ $\Delta a=-0.30$ $\Delta b=-0.05$	$\Delta E=1.31$ $\Delta L=-0.61$ $\Delta a=-0.40$ $\Delta b=1.09$
实施例 8	$\Delta E=0.54$ $\Delta L=-0.38$ $\Delta a=0.34$ $\Delta b=0.17$	$\Delta E=1.82$ $\Delta L=-0.51$ $\Delta a=-0.51$ $\Delta b=1.67$	$\Delta E=0.55$ $\Delta L=-0.42$ $\Delta a=-0.36$ $\Delta b=0.07$	$\Delta E=1.41$ $\Delta L=-0.46$ $\Delta a=-0.41$ $\Delta b=1.27$
比较例 C9	$\Delta E=2.10$ $\Delta L=-0.54$ $\Delta a=-0.47$ $\Delta b=1.98$	$\Delta E=0.52$ $\Delta L=-0.41$ $\Delta a=0.16$ $\Delta b=0.29$	$\Delta E=1.74$ $\Delta L=-0.33$ $\Delta a=-0.36$ $\Delta b=-1.67$	$\Delta E=0.51$ $\Delta L=-0.27$ $\Delta a=0.33$ $\Delta b=0.27$
比较例 C10	$\Delta E=1.25$ $\Delta L=-0.38$ $\Delta a=-0.15$ $\Delta b=1.18$	$\Delta E=0.24$ $\Delta L=0.04$ $\Delta a=-0.01$ $\Delta b=0.23$	$\Delta E=1.25$ $\Delta L=-0.43$ $\Delta a=-0.11$ $\Delta b=1.17$	$\Delta E=1.50$ $\Delta L=-0.86$ $\Delta a=0.91$ $\Delta b=0.82$
比较例 C11	$\Delta E=2.93$ $\Delta L=-0.34$ $\Delta a=-0.84$ $\Delta b=2.79$	$\Delta E=1.05$ $\Delta L=-0.71$ $\Delta a=0.51$ $\Delta b=0.59$	$\Delta E=2.88$ $\Delta L=-0.36$ $\Delta a=-0.72$ $\Delta b=2.76$	$\Delta E=2.21$ $\Delta L=-1.11$ $\Delta a=1.81$ $\Delta b=0.58$

[0195]

表3:雾度和接触角测量

[0196]

	雾度	水推进接触角	水后退接触角
比较例C2	1.55	93.1°	76.2°
实施例3	2.62	105.2°	83.8°
实施例4	2.06	105.9°	85.4°
实施例5	4.06	107.9°	85.9°
实施例6	7.02	108.2°	86.8°
实施例7	12.60	109.8°	85.1°
实施例8	9.65	109.4°	88.8°
比较例C9	2.90	82.5°	36.4°
比较例C10	1.94	81.2°	33.3°
比较例C4	1.87	79.1	29.3°

[0197] 上述的所有专利和专利申请均由本文明确以引用方式并入。尽管已参考特定实施方案描述了本发明,但应当理解这些实施方案仅仅是本发明原理和应用的示例性描述。对于本领域的技术人员将显而易见的是,在不脱离本发明的实质和范围的情况下,可对本发明的方法和设备作出各种修改和变型。因此,本发明旨在包括在以下所附权利要求及其等同物范围内的修改和变型。

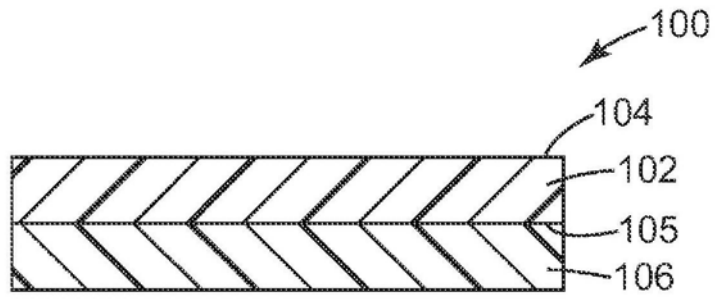


图1

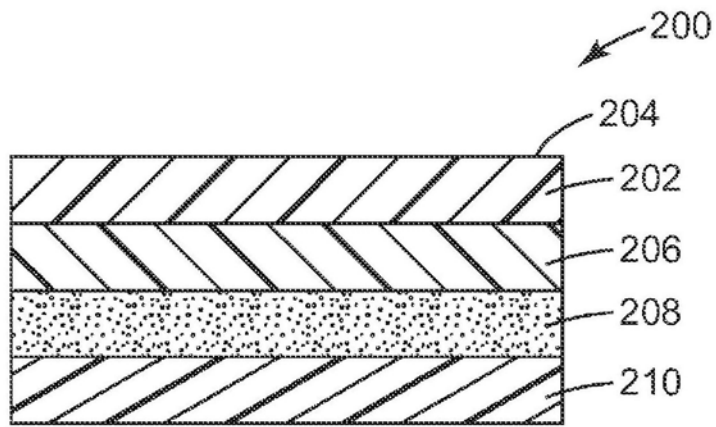


图2

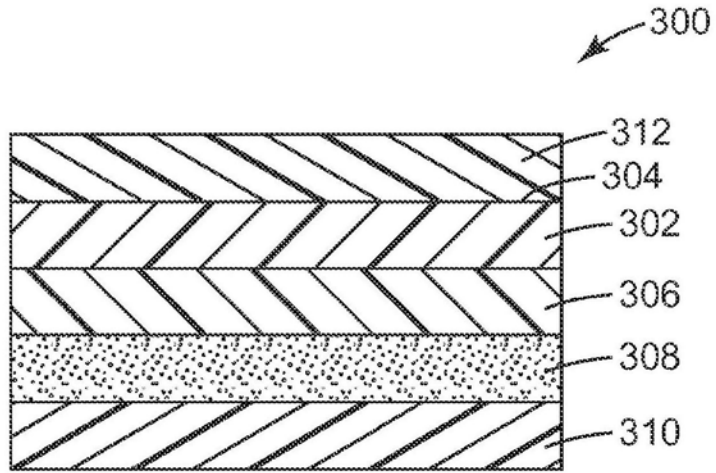


图3