



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106029363 B

(45)授权公告日 2018.01.16

(21)申请号 201580008503.6

(22)申请日 2015.02.13

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106029363 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(30)优先权数据  
61/939,369 2014.02.13 US  
61/944,782 2014.02.26 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.08.12

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2015/015923 2015.02.13

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/123582 EN 2015.08.20

(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 克里斯托弗·B·小沃克  
约翰·C·克拉克  
托马斯·P·克伦  
史蒂文·J·麦克曼  
阿普杜拉依·A·马哈茂德  
亚历山大·J·库格尔  
维韦克·克里希南

(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 王静 丁业平

(51)Int.Cl.  
*B32B 7/00*(2006.01)  
*B32B 7/02*(2006.01)  
*B32B 7/12*(2006.01)  
*B32B 9/00*(2006.01)  
*B32B 17/00*(2006.01)  
*B32B 27/00*(2006.01)  
*B32B 27/06*(2006.01)  
*B32B 27/08*(2006.01)  
*B32B 27/14*(2006.01)  
*B32B 27/18*(2006.01)  
*B32B 27/20*(2006.01)  
*B32B 27/30*(2006.01)  
*B32B 27/32*(2006.01)  
*B32B 27/36*(2006.01)  
*B32B 27/38*(2006.01)  
*B32B 3/00*(2006.01)

(续)

(56)对比文件  
CN 102224189 A, 2011.10.19, (续)  
审查员 陈根宝

权利要求书2页 说明书35页 附图2页

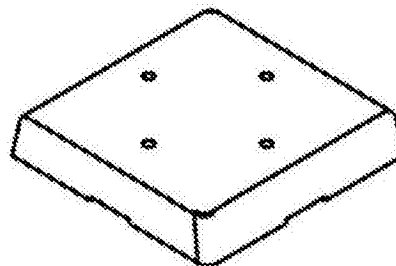
(54)发明名称

双重固化耐污微球体制品

(57)摘要

本公开提供了一种可热成形制品,该制品至少包括第一表面,该第一表面具有包含含氟聚合物的粘结剂树脂层,其中粘结剂树脂层具有与第二主表面相对的第一主表面;以及多个部分地嵌入粘结剂树脂层的第一主表面中并且粘合至粘结剂树脂层的第一主表面的微球体;其中含氟聚合物为衍生自至少一种含氟单体和两种或更多种具有至少一个活性氢官能团的非氟化单体的部分氟化聚合物,并且进一步地,其中至少一个

而非所有的活性氢官能团与至少一种具有潜在官能度的固化剂反应。在一些情况下,固化剂包含多异氰酸酯。也提供了得自此类可热成形制品的热固性制品。



CN 106029363 B

[接上页]

(51) Int. Cl.

*B32B 3/02*(2006.01)

*B32B 3/16*(2006.01)

*B32B 3/30*(2006.01)

(56)对比文件

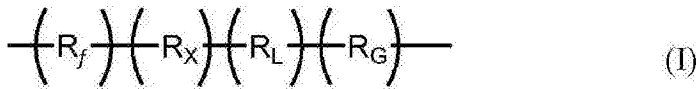
US 2005/0197444 A1,2005.09.08,

1. 一种制品,所述制品至少包括第一表面,所述第一表面具有:

(a) 粘结剂树脂层,所述粘结剂树脂层包含含氟聚合物,其中所述粘结剂树脂层具有与第二主表面相对的第一主表面;以及

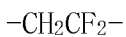
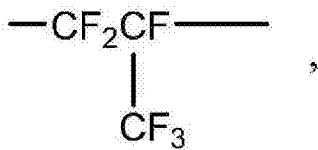
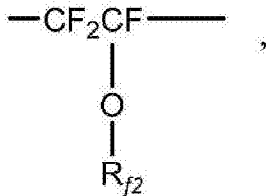
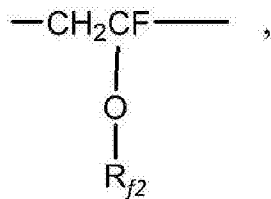
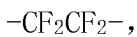
(b) 多个微球体,所述多个微球体部分地嵌入并且粘合至所述粘结剂树脂层的所述第一主表面;

其中所述含氟聚合物为衍生自至少一种含氟单体和两种或更多种具有至少一个活性氢官能团的非氟化单体的部分氟化聚合物,并且进一步地,其中至少一个而非所有的所述活性氢官能团与至少一种具有潜在官能度的固化剂反应并且其中所述部分氟化聚合物包括具有式(I)结构的共聚物:

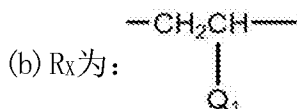


其中R<sub>f</sub>的含量必须为所述聚合物的30mol%至60mol%,并且其中R<sub>x</sub>的含量必须为所述聚合物的5mol%至20mol%,并且进一步地,其中R<sub>L</sub>和R<sub>G</sub>占据所述聚合物的剩余的mol%,

(a) R<sub>f</sub>选自以下基团中的至少一者或它们的组合:



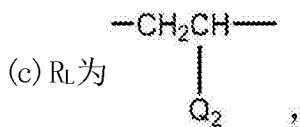
其中R<sub>f2</sub>为具有1至8个碳原子的氟烷基;



其中Q<sub>1</sub>为  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---OC---Z---X} \end{array}$  ,或-O-Z-X

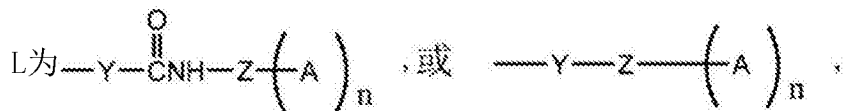
其中Z为可任选的,或者当存在Z时,Z选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基或亚烷芳基,其中

任一者可任选地被N、O或S取代；并且其中X为OH或SH或NHR<sub>1</sub>，其中R<sub>1</sub>为H、具有1至22个碳原子的烷基或环烷基；



其中Q<sub>2</sub>为 
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---OC---Z---L} \end{array}, \text{ 或, } \text{---O---Z---L}$$

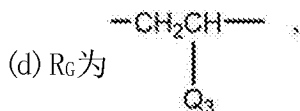
其中Z为可任选的，或者当存在Z时，Z选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基或亚烷芳基，其中任一者可任选地被N、O或S取代，并且



其中Y为O、S、NR<sub>1</sub>，其中R<sub>1</sub>为H或具有1至22个碳原子的烷基或环烷基，并且



其中n为1至5，并且R<sub>2</sub>为H或CH<sub>3</sub>；并且



其中Q<sub>3</sub>为 
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---OC---Z---G} \end{array}, \text{ 或, } \text{---O---Z---G}$$

其中Z为可任选的，或者当存在Z时，Z选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基或亚烷芳基，其中任一者可任选地被N、O或S取代，并且其中G为芳基、烷基、芳烷基或烷芳基。

2. 根据权利要求1所述的制品，其中R<sub>f</sub>的含量必须为所述聚合物的30mol%至60mol%；R<sub>x</sub>的含量必须为所述聚合物的5mol%至15mol%；并且R<sub>L</sub>和R<sub>G</sub>占据所述聚合物的剩余的mol%。

3. 根据权利要求1或2所述的制品，其中所述粘结剂树脂层还包含缩合聚合物或丙烯酸类聚合物。

4. 根据权利要求1或2所述的制品，其中所述非氟化单体为含羟基单体。

5. 根据权利要求1或2所述的制品，其中所述部分氟化聚合物具有大于或等于9000g/mol的数量分子量。

6. 根据权利要求1或2所述的制品，其中所述粘结剂树脂层还包含交联剂。

7. 根据权利要求6所述的制品，其中所述交联剂包含带有潜在官能度的多异氰酸酯。

8. 根据权利要求7所述的制品，其中交联剂的百分比当量相比于总活性氢官能度的当量处于7%和25%之间。

9. 根据权利要求7所述的制品，其中交联剂的百分比当量相比于总活性氢官能度的当量处于10%和15%之间。

10. 根据权利要求1或2所述的制品，其中所述固化剂包含多异氰酸酯。

## 双重固化耐污微球体制品

### 技术领域

[0001] 本公开涉及涂覆有微球体的双重固化耐污制品。

### 背景技术

[0002] 装饰性保护表面发现许多消费者应用。家用电器、机动车内部和油漆、消费电子设备诸如膝上型计算机和手持设备为其中消费者优选以下材料的所有示例,这些材料提供对污渍、刮痕、磨损和磨蚀相当多的保护,同时在该材料的使用寿命期间保持美观和美学吸引力。

[0003] 由玻璃珠构成的耐用装饰性层合物和膜是众所周知的。这些低光泽度的构造通常由暴露的玻璃珠表面组成,暴露的玻璃珠表面赋予该构造高耐久性和装饰特性。例如,美国专利号4849265 (Ueda) 公开了装饰性耐磨层合物,其包含硬微球体(玻璃或塑料),这些硬微球体被暴露或表面涂覆有薄聚合物涂层。此类构造的低摩擦特性也已经被公开。一个示例为美国专利号5620775 (LaPerre),其公开了耐用低摩擦系数聚合物膜,该聚合物膜通过具有带有玻璃的暴露玻璃珠表面而制成。具体地,珠膜和低摩擦系数的装饰性珠膜是在本领域中已知的,但先前尚未描述这些珠膜,该珠膜甚至在高温高湿度下对高污材料诸如黄色芥末、血液、酒等为耐污的,而且表现出低摩擦系数、良好的耐磨性和足够的硬度。

[0004] 存在对高度耐污珠膜的需求,该高度耐污珠膜具有低摩擦系数、良好的耐磨性和足够的硬度。如果此类膜也为可热成形的,则将是另外有利的。如果此类膜表现出对有机溶剂的抗性,则将是甚至更有利的。

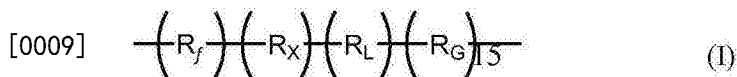
### 发明内容

[0005] 本公开提供了双重固化耐污珠膜,该珠膜甚至在高温高湿度下对高污材料诸如黄色芥末、血液、酒等为耐污的,并且表现出低摩擦系数、良好的耐磨性和足够的硬度。在一些实施方案中,此类珠膜为可热成形的。在一些实施方案中,此类珠膜耐有机溶剂。

[0006] 本公开提供了树脂体系,该树脂体系包括含氟聚合物,诸如氟烯烃和氟氨酯。氟氨酯包括交联的氟化聚氨酯。此类树脂体系可与附加的树脂层诸如聚酯、丙烯酸类树脂、环氧树脂和聚氨酯一起使用,该聚氨酯包括聚氨酯分散体、双组分氨基甲酸酯(意指在涂覆时组合异氰酸酯和羟基化合物两种组分)、用溶剂涂覆的氨基甲酸酯和100%固体双组分氨基甲酸酯。

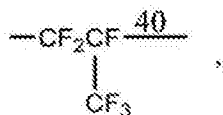
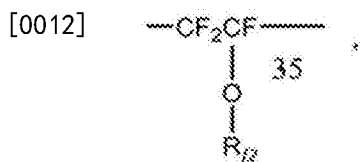
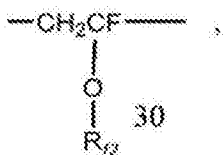
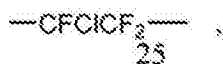
[0007] 在一个方面,本发明提供了至少包括第一表面的制品,该第一表面具有:(a) 包含含氟聚合物的粘结剂树脂层,其中粘结剂树脂层具有与第二主表面相对的第一主表面;以及(b) 多个部分地嵌入并且粘合至粘结剂树脂层的第一主表面的微球体;其中含氟聚合物为衍生自至少一种含氟单体和两种或更多种具有至少一个活性氢官能团的非氟化单体的部分氟化聚合物,并且进一步地,其中至少一个而非所有的活性氢官能团与至少一种具有潜在官能度的固化剂反应。

[0008] 在一些实施方案中,部分氟化聚合物包括具有式(I)结构的共聚物:

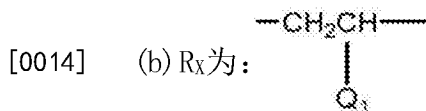


[0010] 其中R<sub>f</sub>的含量必须为聚合物的30mol%至60mol%，并且其中R<sub>x</sub>的含量必须为聚合物的5mol%至20mol%，并且进一步地，其中R<sub>L</sub>和R<sub>G</sub>占据聚合物的剩余的mol%，

[0011] (a) R<sub>f</sub>选自以下基团中的至少一者或它们的组合：

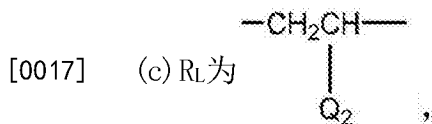


[0013] 其中R<sub>f2</sub>为具有1至8个碳原子的氟烷基；



[0015] 其中Q<sub>1</sub>为  $-\text{OC}(=\text{O})-\text{Z}-\text{X}$  或  $-\text{O}-\text{Z}-\text{X}$

[0016] 其中Z为可任选的，或者当存在Z时，Z选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基或亚烷芳基，其中任一者可任选地被N、O或S取代；并且其中X为OH或SH或NHR<sub>1</sub>，其中R<sub>1</sub>为H、具有1至22个碳原子的烷基或环烷基；



[0018] 其中Q<sub>2</sub>为  $-\text{OC}(=\text{O})-\text{Z}-\text{L}$  或  $-\text{O}-\text{Z}-\text{L}$

[0019] 其中Z为可任选的，或者当存在Z时，Z选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基或亚烷芳基，其中任一者可任选地被N、O或S取代，并且



热固性制品表现出小于0.3的摩擦系数。

[0034] 在另一方面,本公开提供了至少包括第一表面的制品,该第一表面具有:(a)包含含氟聚合物的粘结剂树脂层,其中粘结剂树脂层具有与第二主表面相对的第一主表面;以及(b)多个部分地嵌入粘结剂树脂层的第一主表面中并且粘合至粘结剂树脂层的第一主表面的微球体;其中含氟聚合物为衍生自至少一种含氟单体和两种或更多种具有至少一个活性氢官能团的非氟化单体的部分氟化聚合物,并且进一步地,其中至少一个而非所有的活性氢官能团与至少一种具有潜在官能度的固化剂反应,其中固化剂包含多异氰酸酯。在一些实施方案中,粘结剂树脂层还包含交联剂。

[0035] 本公开以上发明内容并非旨在描述本发明的每个实施方案。本发明的一个或多个实施方案的细节也在下面的说明书中阐述。根据本说明书和权利要求,本发明的其它特征、目标和优点将显而易见。

### 附图说明

[0036] 图1A为根据本公开的可热成型制品的一个实施方案的前透视图;

[0037] 图1B为根据本公开的可热成型制品的一个实施方案的侧截面视图;

[0038] 图1C为根据本公开的可热成型制品的一个实施方案的俯视平面图;

[0039] 图1D为根据本公开的可热成型制品的一个实施方案的侧截面视图;以及

[0040] 图1E为根据本公开的可热成型制品的一个实施方案的俯视平面图。

### 具体实施方式

[0041] 在详细解释本发明的任何实施方案之前,应当理解,在本申请中本发明不限于在下列描述中所阐述的部件的构造和布置的细节。本发明能够具有其它实施方案,并且能够以多种各种方式实践或进行。而且,应当理解,本文所使用的措辞和术语目的在于说明,并且不应被认为是限制性的。本文使用“包括”、“包含”或“具有”以及其变型意指涵盖其后所列出的项目及其等同形式以及附加的项目。本文所列举的任何数值范围包括下限值至上限值的所有值。例如,如果浓度范围陈述为1%至50%,那么其旨在明确地枚举诸如2%至40%、10%至30%或1%至3%等的值。这些仅为具体期望的示例,并且在所枚举的最低值和最高值之间并且包括所枚举的最低值和最高值的数值的所有可能组合被视为在本申请中被明确地被陈述。

[0042] 如本文所用,术语“总活性氢官能度”意指存在于与固化剂或交联剂反应之前的部分氟化聚合物中的活性氢官能度的所有当量。

[0043] 如本文所用,术语“烷基”意指其中一个氢原子从烃中被除去并且用共价键被置换成分子或聚合物的饱和烃取代基。烷基基团包括任何具有一至二十二个碳原子的烷基。烷基基团可独立地为直链、支链或环状的。示例性烷基基团包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、仲丁基、异丁基、2-乙基己基、异辛基、十二烷基、十六烷基等等。

[0044] 如本文所用,术语“芳基”意指其中一个氢原子被除去并且用共价键被置换成分子或聚合物的芳族取代基。芳基取代基可仅包含碳和氢或也可包含一个或多个杂原子。示例性芳基取代基包括苄基、呋喃基、萘基、蒎基、吡啶等等。

[0045] 如本文所用,术语“芳烷基”意指包括烷基组分和芳基组分的取代基,其中一个氢

从芳基部分或烷基部分中被除去并且用键置换成分子或聚合物。示范性芳烷基取代基包括二甲苯基、甲苯基等等。

[0046] 如本文所用,术语“烯基”意指具有一个或多个碳-碳双键的不饱和烃取代基,其中一个氢原子从烃中被除去并且用共价键被置换成分子或聚合物。芳烷基基团包括具有四至二十二个碳原子的单不饱和芳烷基或多不饱和烯基。示范性烯基基团包括亚油基、油烯基、肉豆蔻酰、棕榈酰基、十六碳三烯基(hexadecatrienyl)、二十碳三烯基、二十碳五烯基、花生四烯酰基、二十二碳二烯基、肾上腺烯基(adrenyl)等等。

[0047] 如本文所用,术语“亚烷基”意指其中两个氢原子从烃中被除去并且每个都用共价键被置换成一个或多个分子或聚合物的饱和烃取代基。亚烷基包括任何具有一至二十二个碳原子的亚烷基,诸如任何具有一至十六个碳原子的亚烷基。示范性亚烷基基团包括亚甲基、亚乙基、丙基、异亚丙基、正亚丁基、叔亚丁基、仲亚丁基、异亚丁基、2-乙基亚己基、异亚辛基、亚十二碳基、亚十六碳基等等。

[0048] 如本文所用,术语“亚芳基”意指其中两个氢原子被除去并且每个都用共价键被置换成分子或聚合物的芳族取代基。合适的亚芳基包括亚苄基、亚呋喃基、亚吡啶基、亚萘基等等。

[0049] 如本文所用,术语“亚芳烷基”意指包括烷基组分和芳基组分的取代基,其中全体氢原子从芳基部分、烷基部分或两者中除去并且每个都用键置换成分子或聚合物。亚芳烷基基团包括诸如二甲苯、亚甲苯等等。

[0050] 如本文所用,术语“装饰性制品”意指具有小于或等于1.0烛光/勒克司/平方米的回射系数的制品。在一些优选的实施方案中,当前所公开的制品具有小于或等于0.5烛光/勒克司/平方米的回射系数。在一些更优选的实施方案中,当前所公开的制品具有小于或等于0.1烛光/勒克司/平方米的回射系数。

[0051] 本公开提供了具有至少第一表面的可热成形制品,该第一表面包括具有含氟聚合物的粘结剂树脂层,其中粘结剂树脂层具有与第二主表面相对的第一主表面;以及多个部分地嵌入粘结剂树脂层的第一主表面中并且粘合至粘结剂树脂层的第一主表面的微球体,其中含氟聚合物为衍生自两种或更多种具有至少一个官能团的非氟化单体的部分氟化聚合物,而且其中至少一个而非所有的官能团与至少一种具有潜在官能度的固化剂反应。本公开也提供了使用这些可热成形制品制成的热固性制品。

[0052] 在本公开中可用的含氟聚合物包括那些包含了“双重固化化学过程”的含氟聚合物。如本文所用,术语“双重固化化学过程”指的是作为双重反应机制的缩合和自由基机制。例如,首先通过第一缩合机制创建共价键的配方诸如双组分氨基甲酸酯化学过程可用于制备根据本公开的粘结剂树脂层。使用这些粘结剂树脂层制成的可热成形的制品可处于极轻微地交联,并且可被热成形然后随后经由自由基或酸催化固化机制被固化,从而固化潜在官能团诸如例如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、环氧化物等等,以另外使粘结剂树脂层交联成热固物。由于交联阻止在使络合物形状热成形中需要的可测量的伸长,因此使热成形热固物是非常困难的。交联密度的增加引起更高的膜硬度和耐污性,这两者为当前所公开的可热成形制品的期望的特征。

[0053] 在一些实施方案中,例如,当使多元醇与单异氰酸酯丙烯酸酯(即异氰酸基甲基丙烯酸乙酯)反应时,形成了共价键,但在光化辐射固化步骤以前没有发生聚合物交联,在光

化辐射步骤中光化辐射被用于使甲基丙烯酸酯基团聚合。在一些实施方案中,例如,当使带有两个或更多个羟基基团的聚合多元醇与二异氰酸酯丙烯酸酯(即Desmolux D100)反应时,形成了共价键,并且由于后续的光化辐射因此可在任何另外的交联之前发生聚合物交联。

[0054] 在一些实施方案中,优选的是,制品耐污。在一些实施方案中,优选的是,制品耐有机溶剂。为使制品耐污和/或耐有机溶剂,制品诸如粘结剂树脂层中的材料必须具有某些特性。

[0055] 首先,当将制品暴露于高污剂诸如黄色芥末、血液、酒等时,其必须耐污剂。如果制品为非耐污的,那么施加有该制品的装饰性产品甚至虽然保持了其功能性也可失去其美学吸引力。然而,在环境条件(例如,23°C (73°F) 和50%相对湿度)下的耐污性不足。可施加于本公开的制品的装饰性产品可暴露于高温高湿度。虽然许多材料在环境条件下可提供适当的耐污性,但当它们在长时间暴露于更苛刻的环境时,诸如在66°C (150°F) 和85%相对湿度下72小时,通常无法提供足够的耐污性。

[0056] 当将制品暴露于高污剂时,外表面必须是耐表面脱色的以及对渗透入亚表面中的污剂为不可渗透的。

[0057] 不受理论的束缚,据信,表面能、结晶度、溶解度参数、交联密度和膜表面连续性特征中的任一个或全部起到对表面脱色和/或亚表面渗透提供抗性的作用。虽然公知含氟聚合物具有可改善耐污性的期望特性,但它们难以加工和粘合。现已发现,某些含氟聚合物可合适地加工和粘合以提供具有高程度的耐污性的制品。意外地,已发现在由所评估的各种含氟材料所表现出的耐污性程度上的较大改变。因此,并非所有的含氟聚合物都适用于本公开。惊人的是,据发现,在微球体膜制造和使用中,粘结剂树脂的含氟聚合物中氟原子的特定量和位置的选择与当前所公开的固化剂组合时提供了足够的耐污性。特别地,惊人的是,在粘结剂树脂层中使用此类含氟聚合物提供对微球体提供相等的粘合力,同时当与非氟化粘结剂树脂层相比时在所得的微球体制品的耐久性上产生了一些改善。

[0058] 还惊人地发现,在固化之后,在所得的热成型制品中用于当前所公开的含氟聚合物中的非氟化单体中的官能团的数目和位置减小了由溶剂引起的污染和降解。在维持使材料热成型的能力的同时认识到这些益处,其包括与在所得的热成型制品中使用的微球体嵌入的位置、分布和深度的均匀度相关的令人满意的表面特性。

[0059] 当前所公开的热固性制品的期望的耐久性判据为影响制品表面的触感和其美学吸引力的低摩擦系数、用于耐磨的良好耐磨性,以及足以抵抗变形的硬度。小于或等于0.3的摩擦系数值对本公开的一些实施方案为期望的。例如,在5牛顿的力下3H或在7.5牛顿的力下1H或更硬的铅笔硬度值对本公开的一些实施方案为期望的。在一些实施方案中,铅笔硬度在7.5牛顿的力下大于或等于9H。

[0060] 根据本公开制成的制品为优选地可热成形的制品。在一些实施方案中,这些制品为热固性制品。本公开设想在一定的形状、尺寸和构形范围内可用的可热成型制品和/或热固性制品。在一些实施方案中,可热成型制品和/或热固性制品为基本上平坦的。在热成型过程中,一些制品可变形和永久性地应变或拉伸。在一些实施方案中,可热成型制品和/或热固性制品为三维的,诸如例如五面盒。在一些实施方案中,拐角或边缘可具有尖锐的角,诸如90度角或更高角度的角。不受理论的束缚,据信,作用在用于制备这些类型的3维制品

的材料上的应变可在40应变百分比至50应变百分比的范围内。在本公开中可用的一些实施方案中,可热成形制品和/或热固性制品具有更平缓的轮廓,诸如例如倾斜或弯曲的边缘。不受理论的束缚,据信,作用于这些更平缓的成轮廓的3维制品上的应变比作用于前述3维制品上的应变更小。例如,在具有更平缓的轮廓的制品中可观察到在10应变%至20应变%的范围内的应变。另外,有时观察到应变小于10%。

[0061] 在一些实施方案中,根据测量当前所公开的热固性制品的 $b^*$ 的变化小于50,优选小于30,并且更优选小于20,其在高温高湿度下表现出对黄色芥末的耐污性。在一些实施方案中,固化的热固性制品耐有机溶剂诸如例如甲基乙基酮以及乙酸乙酯。

[0062] 先前提出的构造尚未使用双重固化的含氟聚合物将可热成形性和在高温高湿度下对高污材料的耐污性与低摩擦系数表面和铅笔硬度特性组合。

#### [0063] 转移载体

[0064] 本公开的转移涂覆方法可用于形成当前所公开的微球体转移制品,当前所公开的微球体制品可形成自该微球体转移制品。微球体制品具有惊人的改善的美学。

[0065] 当前所公开的转移载体包括支撑层和粘合至该支撑层的热塑性剥离层。转移载体的热塑性剥离层暂时部分地嵌入多个透明的微球体。转移载体具有对多个透明的微球体和对粘结剂树脂层的低粘合力,其中多个透明的微球体相对侧部分地嵌入该粘结剂树脂层中,使得转移载体可被除去以暴露该多个透明的微球体的表面。

#### [0066] 支撑层

[0067] 支撑层应为“尺寸上稳定的”。换句话讲,其在转移制品的制备期间不应收缩、伸展、相变等。例如,可用的支撑层可为例如热塑性的、非热塑性的,或热固性的。本领域的技术人员将能选择用于当前所公开的转移制品的可用的支撑层。如果支撑层为热塑性层,那么其应优选具有高于转移载体的热剥离层的熔点的熔点。用于形成转移载体的可用的支撑层包含但不限于选自纸材和聚合物膜中的至少一种的那些,聚合物膜诸如双轴取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯、聚甲基戊烯等等,这些聚合物膜展示出良好的温度稳定性和抗拉强度,因此它们可经受加工操作诸如珠涂覆、粘合剂涂覆、干燥、印刷等等。

#### [0068] 热塑性剥离层

[0069] 用于形成转移载体的可用的热塑性剥离层包括但不限于选自聚烯烃诸如聚乙烯、聚丙烯、有机蜡、它们的共混物等等中的至少一种的那些。低至中等密度(约0.910g/cc至0.940g/cc密度)聚乙烯为优选的,因为其具有足够高以适应可涉及制备转移制品的后续涂覆和干燥操作的熔点,并且也因为其从一系列除了多个透明的微球体之外的可用作粘结剂树脂层的粘合剂材料释放。

[0070] 热塑性剥离层的厚度根据待涂覆的微球体直径分布来选择。粘结剂树脂层嵌入件大约变为转移载体嵌入件的互补图像。例如,在转移载体的剥离层中嵌入透明微球体直径约30%的透明微球体在粘结剂树脂层中通常嵌入其直径的约70%。为使多个微球体的滑动性和堆积密度最大化,期望控制嵌入过程,使得在除去转移载体之后,给定群体中的较小微球体和较大微球体的上表面终止于约相同的水平。

[0071] 为了将多个透明的微球体部分地嵌入剥离层中,该剥离层应优选地处于发粘状态(固有发粘和/或通过加热)。例如,通过将多个透明的微球体涂覆于转移载体的热塑性剥离层上,然后进行(1)至(3)中的一个步骤:(1)加热该微球体涂覆的转移载体,(2)对该微球体

涂覆的转移载体施加压力(例如,用辊)或(3)加热该微球体涂覆的转移载体并对其施加压力,可部分地嵌入该多个透明微球。

[0072] 对于给定的热塑性剥离层,微球体嵌入过程主要由热塑性剥离层的温度、加热时间和厚度进行控制。随着热塑性剥离层熔化,由于表面润湿力,相比于较大微球体,任何给定群体中的较小微球体将以更快的速率嵌入并且嵌入至更大程度。热塑性剥离层与支撑层的界面变为嵌入边界表面,因为微球体将沉降,直至它们被尺寸上稳定的支撑层阻止为止。为此,优选的是,该界面为相对平坦的。

[0073] 热塑性剥离层的厚度应选择成防止大多数较小直径的微球体的封装,使得在除去转移载体时它们将不被牵拉远离粘结剂树脂层。另一方面,热塑性剥离层必须足够厚,使得多个透明的微球体中的较大微球体充分地嵌入以防止其在后续加工操作(例如,诸如涂覆有粘结剂树脂层)期间的损耗。

#### [0074] 微球体

[0075] 在本公开中可用的微球体可由多种材料制成,所述材料诸如玻璃、聚合物、玻璃陶瓷、陶瓷、金属,以及它们的组合。在一些实施方案中,微球体为玻璃珠。玻璃珠为大致球形形状的。玻璃珠通常通过碾磨通常来自可再循环的来源诸如来自窗用玻璃和/或玻璃器具的普通碱石灰玻璃或硼硅酸盐玻璃来制成。常见的工业玻璃根据其成分可具有变化的折射率。碱石灰硅酸盐和硼硅酸盐为常见类型的玻璃中的一些。硼硅酸盐通常包含氧化硼和二氧化硅连同其它元素氧化物诸如碱金属氧化物、氧化铝等。包含其它氧化物之中的氧化硼和二氧化硅的工业上所用的一些玻璃包括E玻璃,和可以以商品名称“NEXTERION GLASS D”从密苏里州堪萨斯市的肖特工业公司(Schott Industries,Kansas City, Missouri)购得的玻璃,以及可以以商品名称“PYREX”从纽约州纽约的康宁公司(Corning Incorporated, New York, New York)购得的玻璃。

[0076] 碾磨过程产生广泛分布的玻璃颗粒尺寸。玻璃颗粒通过在加热柱中处理进行球化以将玻璃熔化成球形小滴,随后对这些球形小滴进行冷却。不是所有的珠都为完美球体。一些为扁球形的,一些熔化在一起,并且一些包含小气泡。

[0077] 微球体优选不含缺陷。如本文所用,短语“不含缺陷”意指,微球体具有少量的气泡、少量的不规则形状颗粒、低表面粗糙度、少量的不均匀性、少量的不期望颜色或色调,或少量的其它散射中心。

[0078] 不受理论的束缚,据信,当微球体无规地完全单层地施加在表面上时,因为它们适当密集地堆积所以它们自然地具有基本上均匀的间距。然而,如果微球体以较低的面积覆盖诸如在30覆盖百分比和50覆盖百分比之间的面积覆盖无规地施加,那么其不一定产生均匀的间距。例如,在一些情况下,可通过无规或通过静电吸引来形成若干微球体簇,这使表面上的其它区域没有微球体。通过首先形成微球体的更致密堆积层并随后拉伸制品的表面,与微球体的无规放置相比,可发生更均匀的微球体间距。

[0079] 在一些实施方案中,微球体为透明的并且具有小于约1.60的折射率。在一些实施方案中,微球体为透明的并且具有小于约1.55的折射率。在一些实施方案中,微球体为透明的并且具有小于约1.50的折射率。在一些实施方案中,微球体为透明的并且具有小于约1.48的折射率。在一些实施方案中,微球体为透明的并且具有小于约1.46的折射率。在一些实施方案中,微球体为透明的并且具有小于约1.43的折射率。在一些实施方案中,微球体为

透明的并且具有小于约1.35或更小的折射率。

#### [0080] 颗粒尺寸设定

[0081] 微球体通常经由筛网筛进行尺寸设定以提供可用的颗粒尺寸分布。筛分法也用于表征微球体的尺寸。用筛分法,使用具有受控尺寸设定开口的一系筛网,并且穿过该开口的微球体被假设为等于或小于该开口尺寸。对于微球体,这是真实的,因为微球体的横截面直径几乎始终相同,无论其对筛网开口如何取向。期望的是,使用尽可能广泛的尺寸范围来控制经济性并使粘结剂层表面上的微球体堆积最大化。然而,一些应用可要求限制微球体尺寸范围以提供更均匀的微球体涂覆的表面。在一些实施方案中,平均微球体直径的可用范围为约5微米至约200微米(通常约35微米至约140微米,优选约35微米至90微米,并且最优选约38微米至约75微米)。可容许超出20微米至180微米范围的少量(基于微球体的总数计0重量%至5重量%)的较小微球体和较大微球体。在一些实施方案中,微球体的多模态尺寸分布是可用的。

[0082] 在一些实施方案中,为计算微球体的混合物的“平均直径”,将通过标准筛的叠层筛分给定重量的颗粒,诸如,例如100克样品。最上面的筛将具有最大额定开口,并且最下面的筛将具有最小额定开口。对于本公开,平均横截面直径可通过使用下列筛的叠堆进行有效测量。

#### [0083]

美国筛名称编号	标称开口(微米)
80	180
100	150
120	125
140	106
170	90
200	75
230	63
270	53
325	45
400	38

[0084] 作为另外一种选择,平均直径可使用用于对颗粒进行尺寸设定的任何公知的显微镜法来测定。例如,光学显微镜或扫描电镜等可与任何图像分析软件结合地使用。例如可作为免费软件以商品名称“IMAGE J”从马里兰州贝塞斯达的美国国立卫生研究院(NIH, Bethesda, Maryland)商购获得的软件。

#### [0085] 增粘剂

[0086] 在一些实施方案中,微球体用增粘剂诸如选自硅烷偶联剂、钛酸酯、有机铬络合物等中的至少一种的那些进行处理,以使其对粘结剂树脂层的粘合力最大化,尤其是关于耐湿性。

[0087] 对此类增粘剂的处理水平为每百万重量份的微球体大约50重量份至1200重量份的增粘剂。具有较小直径的微球体由于其较高的表面积通常将以较高的水平进行处理。处理通常通过将稀释溶液诸如带有微球体的增粘剂的醇溶液(例如,诸如乙醇或异丙醇)进行

喷雾干燥或湿混合,之后在转筒机或螺旋式进料干燥机中进行干燥以防止微球体粘着在一起来实现。本领域的技术人员将能测定如何用增粘剂最佳地处理微球体。

#### [0088] 粘结剂树脂层

[0089] 在一些实施方案中,粘结剂树脂层包含缩合聚合物或丙烯酸类聚合物。在一些实施方案中,粘结剂树脂层包含含氟有机聚合物材料。透明的微球体部分地嵌入粘结剂树脂层的第一主表面中并粘合至粘结剂树脂层的第一主表面。粘结剂树脂层将表现出对透明的微球体自身或对经处理的微球体的良好粘合力。还可能的是,用于微球体的增粘剂可直接添加到粘结剂树脂层自身,只要其兼容于用于将粘结剂树脂层设置在微球体的表面上的操作范围内。重要的是,粘结剂树脂层充分地从转移载体的热塑性剥离层释放以允许转移载体从微球体除去,该微球体嵌入热塑性剥离层中的一侧上和粘结剂树脂层中的另一侧上。在本公开的双重固化耐污制品中,暴露的珠表面未被粘结剂树脂层覆盖。

[0090] 本公开的粘结剂树脂层被选择以使得所得的制品在高温高湿度下表现出对黄色芥末的耐污性。粘结剂树脂也被选择为具有共价粘接到微球体的能力,并且微球体可被设计为具有对粘结剂树脂为反应性的官能度。在一个方面,用具有粘接到玻璃微球体产生侧链胺的硅烷的氨基硅烷使微球体官能化。因为胺为强亲核试剂,所以包含异氰酸酯官能度的粘结剂树脂的选取提供了形成使珠共价连接到粘结剂树脂的脲键的简单且快速的反应。

[0091] 在一些实施方案中,粘结剂树脂也被选择为具有用于与多异氰酸酯反应以通过缩聚构建分子量的侧链羟基基团。粘结剂树脂也被选择为具有自由基可聚合官能度,诸如(甲基)丙烯酸酯基团,使得当前所公开的材料可被热成形然后自由基交联以制备热固性制品。因此,热固性制品的表面变得更刚性,从而引起更高的铅笔硬度值并且更交联,使得溶剂和污剂不太能渗透表面。选择在主链中带有氟的结合自由基交联的粘结剂树脂产生对芥末和其它有色污剂的耐性。

[0092] 已惊人地发现,粘结剂树脂层的部分氟化聚合物表现出期望的耐污特性和耐溶剂特性,这是因为当前所公开的部分氟化聚合物衍生自包含至少一种部分含氟单体和两种或更多种具有至少一个活性氢官能团的非氟化单体,其中至少一个而非所有的活性氢官能团与至少一种具有潜在官能度的固化剂反应。在一些实施方案中,部分氟化聚合物具有大于或等于9000g/mol的数量分子量。意外地发现,期望的耐污性特性不一定与具有最低表面能的那些材料相对应。

[0093] 还已意外地发现,此类耐污性特征涉及粘结剂树脂的含氟聚合物中的氟原子的量和位置。据发现,将粘结剂树脂的含氟聚合物中氟原子的特定量和位置的选择在与当前所公开的固化剂组合时,在所得的热固性制品中提供了足够的耐污性。特别地,惊人的是,在粘结剂树脂中使用此类含氟聚合物除了所得的热固性微球体制品的耐久性和耐污性之外向微球体提供了良好粘合。

[0094] 在一些实施方案中,这可通过考虑所包含的单体的重量比以及每种单体沿其可聚合链长度的按重量计的氟含量两者来计算,该氟含量包括一旦从可聚合链除去则存在于那些原子上的氟原子。作为示例,重量比为10:40:50的四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物将具有67.7%的主链氟含量。在一些实施方案中,这可如下计算。

[0095] 四氟乙烯:C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>,分子量100.01,单体氟含量76.0%,重量比10%;

[0096] 六氟丙烯:C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>,分子量150.02,单体氟含量76.0%,重量比40%;

[0097] 偏二氟乙烯:  $C_2H_2F_2$ , 分子量64.03, 单体氟含量59.3%, 重量比50%;

[0098]  $(0.1 \times 0.76) + (0.4 \times 0.76) + (0.5 \times 0.593) \times 100 = 67.7\%$ 。

[0099] 需注意, 该计算包括六氟丙烯的三氟甲基基团上的氟原子, 因为其仅为从六氟丙烯单体的可聚合链除去的一个原子。

[0100] 在本公开的一些实施方案中, 沿含氟聚合物的聚合物主链的氟含量为约25重量%至约72重量%。

[0101] 虽然可存在具有期望的氟含量的含氟材料, 但是它们在高温高湿度下可能不表现出对高污材料诸如黄色芥末的期望水平的耐污性。不受理论的束缚, 据信, 其中氟原子唯一地或占优势地驻留于侧链或端基中的那些材料不表现出本公开的制品的期望耐污性特征。虽然其中氟原子唯一地或占优势地驻留于侧链或端基中的材料在室温和室内湿度下可提供对黄色芥末的适当耐污性, 但已发现它们在高温高湿度下未必如此。

[0102] 粘结剂树脂的含氟聚合物期望地为用溶剂可涂覆的或从含水分散体可涂覆的。溶剂涂层或含水分散体的使用提供了诸如较低加工温度的优点, 这继而允许将诸如聚乙烯的材料用于转移载体中。较低工艺温度通常还导致最终制品中热应力的减小。此外, 某些较高沸点溶剂的使用可有利地向制品提供减少量的经干燥和固化的粘结剂树脂层中的包埋空气。

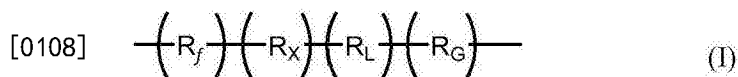
[0103] 除了为用溶剂或含水分散体可涂覆的之外, 粘结剂树脂层的含氟材料在干燥时期望地形成连续膜。不受理论的约束, 据信, 膜连续性, 即不含针孔和其它不中断部分, 有助于本公开的制品对高污材料诸如黄色芥末、血液、酒等的抗性。还据信, 此类膜连续性有助于增强机械特性以及改善从转移载体到粘结剂树脂层的珠转移。

[0104] 还惊人地发现, 对于本公开的一些实施方案, 在提供可任选加强层之前不一定采用表面处理。通常, 在将含氟聚合物粘结到其它材料之前对含氟聚合物进行表面处理。此类处理包括等离子、电晕和化学蚀刻例如钠蚀刻。

[0105] 在粘结剂树脂层中可用的粘结剂树脂包含衍生自两种或更多种具有至少一个官能团的非氟化单体的部分氟化聚合物, 其中至少一个而非所有的官能团与至少一种具有潜在官能度的固化剂反应。在一些实施方案中, 在本公开中可用的含氟聚合物衍生自至少一种带有反应性官能度的部分氟化或非氟化单体, 反应性官能团中的一些另外与至少一种具有潜在官能度的固化剂反应。在一些实施方案中, 粘结剂树脂层还包含缩合聚合物或丙烯酸类聚合物。在一些实施方案中, 非氟化单体为含羟基单体。

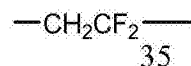
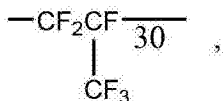
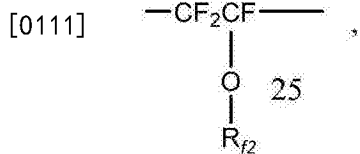
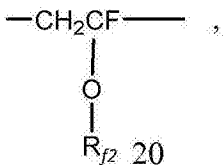
[0106] 在一些实施方案中, 粘结剂树脂层包含衍生自至少一种含氟单体和两种或更多种具有至少一个活性氢官能团的非氟化单体的部分氟化聚合物, 其中至少一个而非所有的活性氢官能团与至少一种具有潜在官能度的固化剂反应, 并且其中固化剂包含多异氰酸酯。

[0107] 本公开提供衍生自式 (I) 结构的部分氟化聚合物, 描述如下。

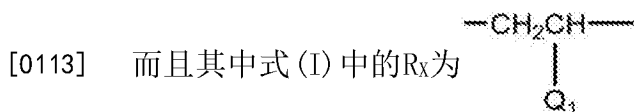


[0109] 其中  $R_f$  的含量必须为聚合物的 30mol% 至 60mol%;  $R_x$  的含量必须为聚合物的 5mol% 至 20mol%; 并且  $R_L$  和  $R_G$  占据聚合物的剩余的 mol%。在一些实施方案中,  $R_f$  的含量必须为聚合物的 30mol% 至 60mol%;  $R_x$  的含量必须为聚合物的 5mol% 至 15mol%; 并且  $R_L$  和  $R_G$  占据聚合物的剩余的 mol%。

[0110] 并且进一步地,其中式(I)中的R<sub>f</sub>选自以下基团中的至少一者或它们的组合:

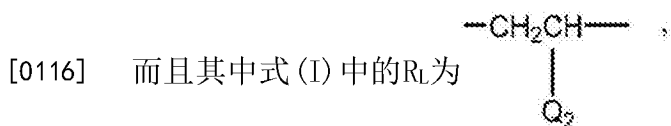


[0112] 其中R<sub>f2</sub>为具有1至8个碳原子的氟烷基。



[0114] 其中Q<sub>1</sub>为 
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{OC}-\text{Z}-\text{X} \end{array}$$
, 或 -O-Z-X

[0115] 其中Z为可任选的,或者当存在Z时,Z选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基或亚烷芳基,其中任一者可任选地被N、O或S取代;并且其中X为OH或SH或NHR<sub>1</sub>,其中R<sub>1</sub>为H、具有1至22个碳原子的烷基或环烷基。

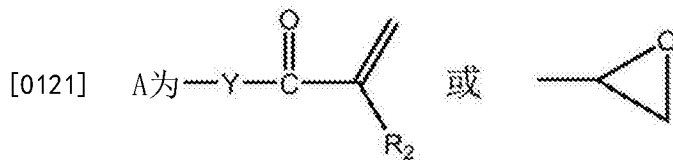


[0117] 其中Q<sub>2</sub>为 
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{OC}-\text{Z}-\text{L} \end{array}$$
, 或 -O-Z-L,

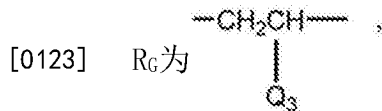
[0118] 其中Z为可任选的,或者当存在Z时,Z选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基或亚烷芳基,其中任一者可任选地被N、O或S取代

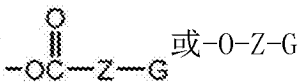
[0119] L为 
$$-\text{Y}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{Z}-\left(\text{A}\right)_n$$
, 或 
$$-\text{Y}-\text{Z}-\left(\text{A}\right)_n$$
,

[0120] 其中Y为O、S、NR<sub>1</sub>,其中R<sub>1</sub>为H或具有1至22个碳原子的烷基或环烷基,并且



[0122] 其中n为1至5并且R<sub>2</sub>为H或CH<sub>3</sub>。



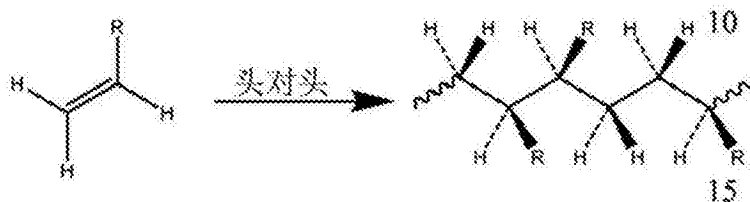
[0124] 其中Q<sub>3</sub>为  或 -O-Z-G

[0125] 其中Z为可任选的,或者当存在Z时,Z选自亚烷基、亚芳基或亚芳烷基或亚烷芳基,其中任一者可任选地被N、O或S取代,并且其中G为芳基、烷基、芳烷基或烷芳基。

[0126] 在上述实施方案的任一个中,可头对头、头对尾、尾对头或尾对尾地布置单元R<sub>f</sub>、R<sub>x</sub>、R<sub>L</sub>、R<sub>G</sub>,如在以下文档中:



[0127]



[0128] 例如,CN 101314684和CN 101319113,将ZEFFLE GK 570公开为具有35%至40%的氟含量。例如,JP 2010182862将ZEFFLE GK 570公开为具有35%的氟含量。上述文档全文以引用方式并入本文中。

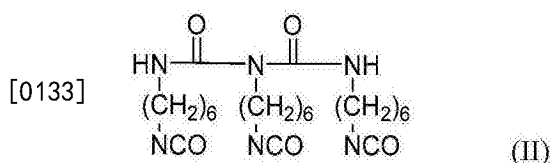
[0129] 含三氟氯乙烯 (CTFE) 多羟基的聚合物也可用于本发明。示例性的含CTFE多羟基的聚合物包括可以以商品名称LUMIFLON从新泽西州贝永的美国朝日玻璃化学品公司 (Asahi Glass Chemicals American, Bayonne, New Jersey) 购得的那些含CTFE多羟基的聚合物。

[0130] 在一些实施方案中,除氟化多元醇之外,粘结剂树脂可包括非氟化多元醇,只要它们在溶液中以及在干燥且固化的产品中可混溶。粘结剂树脂可包括限制量的一元醇类。一元醇也可具有潜在官能度,诸如丙烯酸酯基团(例如丙烯酸羟乙酯),或者被氟化以增强耐化学品性(例如正甲基、正丁醇全氟丁磺胺)。

[0131] 在本公开中可用的示例性固化剂包括具有潜在官能度的那些固化剂,因为在该固化剂中存在至少一种类型的官能度,该至少一种类型的官能度以不妨碍存在于固化剂中的至少一种其它类型的官能度聚合并且在存在于固化剂中的至少一种其它类型的官能度聚合存在下为稳定的方式聚合。例如,在本公开中可用的固化剂包含具有至少一些可用于缩合固化的官能度与至少一些可用于自由基聚合的官能度的分子。通过加热来增强缩聚和/

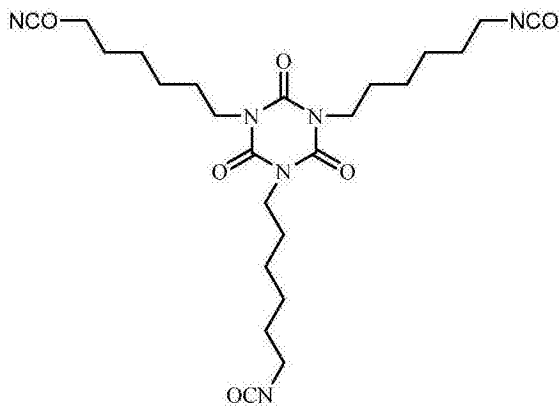
或热催化,诸如使用异氰酸酯的那些缩聚和/或热催化。自由基可聚合基团诸如(甲基)丙烯酸酯在通常用于缩聚的温度范围内为稳定的。在一些实施方式中,在本公开中可用的固化剂包括具有与(甲基)丙烯酸酯官能度结合的异氰酸酯或环氧官能度的那些固化剂。在本公开中可用的优选固化剂包括具有与(甲基)丙烯酸酯官能度结合的异氰酸酯官能度的那些固化剂。实施例包括1,1-双(丙烯酸氧甲基)乙基异氰酸酯(BE1)、异氰酸根合乙基丙烯酸酯(A01)和甲基丙烯酸异氰根合乙酯(M01)(其可购自纽约州科马克的CBC美国公司(CBC America Corp,Commack,NY)),以及DESMOLUX D-100(其可购自宾尼法尼亚州匹兹堡的拜耳(Bayer,Pittsburgh,PA)),以及可从巴斯夫公司(BASF)购得的LAROMER 9000。当使用多异氰酸酯作为固化剂时,这些多异氰酸酯也可起交联剂的作用,其中交联意指具有两个或更多个能够与两个不同的聚合物链反应的异氰酸酯基团。

[0132] 这些固化剂优选包含潜在官能度,由此使得可将可热成形制品转变为热固性制品。例如,在一些实施方案中,固化是通过对热成形制品进行光化辐射固化来实现的。示例性光化辐射固化包括通过将热成形制品暴露于紫外(UV)光源进行的固化。在当前公开的热成形制品中可使用各种光引发剂。在一些实施方案中,优选使用吸收较长波长的光引发剂。另选地,在一些实施方案中,固化是通过对热成形制品暴露于电子束辐射来实现的。在一些实施方案中,固化是通过加热发起的固化来实现的。在本公开中可用的光引发剂包括可以以商品名称“IRGACURE”(例如Irgacure 651)和“DAROCURE”(例如Darocure 1173)从德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF,Ludwigshafen,DE)商购获得的以及可以商品名称“ESACURE”(例如Esacure KB1)从意大利拉加加泰的宁柏迪集团(Lamberti,Gallarate,IT)商购获得的那些光引发剂。合适的UV固化装置和光源对本领域的技术人员为众所周知的,并且包括例如可以以商品名称“融合(Fusion)”从马里兰州盖瑟斯堡的贺利氏特种光源融合紫外线公司(Heraus Noblelight Fusion UV,Gaithersburg,MD)商购获得的那些UV固化装置和光源。在本公开中可用的交联剂包括可用于与微球体反应以及到含氟聚合物上侧链羟基的多异氰酸酯。下文在式(II)中给出了此类多异氰酸酯的示例。



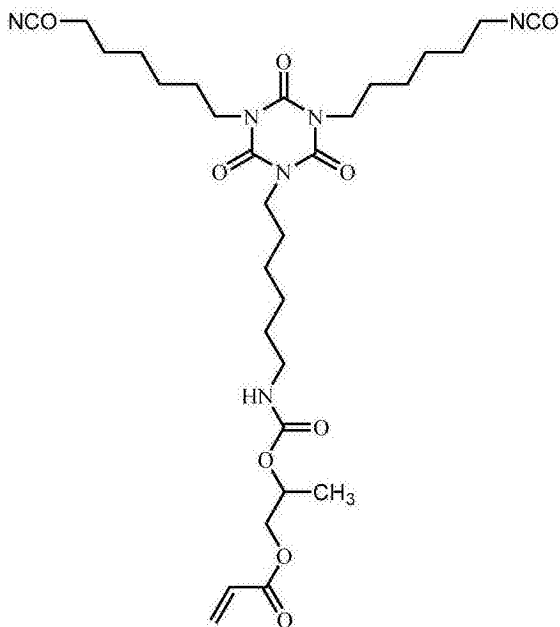
[0134] 式(II)的示例性复合物为可商购获得的。式(II)的示例性复合物可购自拜耳聚合物有限责任公司(美国,匹兹堡)(Bayer Polymers LLC(Pittsburgh,USA))。一种此类复合物能够以商品名称DESMODUR N100获得。

[0135] 其它示例性多异氰酸酯包括具有根据下列式(III)和式(IV)的结构的那些多异氰酸酯:



(III)

[0136]



(IV)

[0137] 许多包括了式 (III) 的具有大于2的官能度的多官能度异氰酸酯作为材料的分布而存在。例如己二异氰酸酯基异氰酸酯低聚物, 诸如缩二脲多异氰酸酯 (例如可以以商品名称 DESMODUR N100 购得的那些) 作为己二异氰酸酯、己二异氰酸酯缩二脲三聚物、己二异氰酸酯缩二脲五聚物、己二异氰酸酯缩二脲七聚物等等的混合物而存在。对于六亚甲基二异氰酸酯基异氰酸酯多异氰酸酯 (例如可以以商品名称 DESMODUR N3300 购得的那些) 同样如此。缩二脲和异氰酸酯多异氰酸酯可基于其它二异氰酸酯诸如异佛乐酮二异氰酸酯或甲苯二异氰酸酯。也可采用二异氰酸酯诸如 H12MDI (可以以商品名称 DESMODUR W 从拜耳 (Bayer) 购得)。可用作交联剂的其它多官能异氰酸酯包括例如可以以商品名称 DESMODUR D100 (来自拜耳 (Bayer), 当前可以以商品名称 EBECRYL 4150 从乔治亚州阿法勒特的湛新 (Allnex, Alpharetta, GA) 商购获得) 商购获得的带有附加的丙烯酸酯官能度的那些多官能异氰酸酯。DESMODUR D100 具有约2个NCO官能度并且可充当交联剂。

[0138] 粘结剂树脂层可为透明的、半透明的或不透明的。例如, 粘结剂树脂层可为透光的和无色的, 或用不透明的、透明的或半透明的染料和/或颜料进行着色。在一些实施方案中, 可为可用的是包括特异性颜料, 诸如, 例如片状金属颜料。粘结剂树脂也包括附加的自由基可固化添加剂, 包括丙烯酸酯官能单体和丙烯酸酯官能聚合物。

[0139] 粘结剂树脂层通常在透明微球体已部分地嵌入转移载体的剥离层中之后形成于转移载体上。粘结剂树脂层通常通过直接涂覆工艺被涂覆于部分地嵌入的透明微球体上,但也可经由从独立载体的热层合或通过首先将粘结剂树脂层形成于独立基底上随后从该独立基底转移以覆盖透明微球体的热层合而设置于透明微球体上。

[0140] 在当前所公开的转移制品和微球体涂覆的制品中,多个透明微球体通常置于粘结剂树脂层的第一主表面上以提供足够的铅笔硬度和磨蚀特征。

[0141] 在一些实施方案中,粘结剂树脂层为连续的,由此使得在本发明的耐污制品中的微球体之间或之下的区域中无断裂。在另一个实施方案中,粘结剂树脂层在微球体之间的区域中为连续的,但其可不存在于本发明的耐污制品中的微球体之下。在后者实施方案中,微球体自身提供期望的耐污性特征,其中粘结剂树脂层不存在。

#### [0142] 加强层

[0143] 当前所公开的微球体涂覆的制品和转移制品可任选地包括一个或多个加强层。合适的加强层的示例包括聚氨酯树脂体系、丙烯酸类树脂、聚酯树脂、环氧树脂以及它们的组合。合适的聚氨酯树脂体系包括但不限于选自聚氨酯分散体、用溶剂涂覆的双组分氨基甲酸酯、100%固体的双组分氨基甲酸酯以及它们的组合中的至少一种的那些。合适的丙烯酸类树脂体系包括但不限于选自可紫外线固化的丙烯酸类树脂体系和可热固化的丙烯酸类树脂体系的那些。此类体系可为溶剂涂覆的、含水分散体,或热熔涂覆的。一种合适类型的聚酯树脂为共无定形聚酯树脂。合适的环氧树脂体系包括但不限于选自双组分环氧树脂和单组分环氧树脂中的至少一种的那些。此类加强层可形成于粘结剂树脂层的表面上,该表面与含珠转移载体的表面相背对。加强层可用于提供有利的操纵特征,并且这样允许使用较薄的粘结剂树脂层。

#### [0144] 基底层

[0145] 当前所公开的微球体涂覆的制品和转移制品可任选地包括一个或多个基底层。合适基底层的示例包括但不限于选自织物(包括合成织物、非合成织物、织造织物和非织造织物诸如尼龙、聚酯等)、聚合物涂覆的织物诸如乙烯树脂涂覆的织物、聚氨酯涂覆的织物等;聚合物基体复合物;皮革;金属、油漆涂覆的金属;纸材;聚合物膜或片材诸如丙烯酸类树脂、聚碳酸酯、聚氨酯诸如热塑性聚氨酯、包括无定形或半结晶聚酯的聚酯诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯、弹性体诸如天然橡胶和合成橡胶等等中的至少一种的那些。例如,基底可为衣服制品;汽车、海船或其它车座覆盖物;汽车、海船或其它车体;矫形装置;电子设备、手持设备、家用电器等的形式。

[0146] 本公开也提供了耐污制品,其为可热成形的或可拉伸的。为使制品为热成形的或可拉伸的,制品中的材料必须具有某些特性。

[0147] 首先,在制品形成时,制品必须保持其所形成的尺寸。如果制品具有高弹性,那么在将成形应力除去、基本上撤消成形步骤时其可回复。因此,高弹性可为有问题的。该问题可通过使用在成形或拉伸温度下或接近该温度时发生熔体流动的材料来避免。在其它情况下,制品的组分在成形温度下可具有弹性,但该弹性在成形之后可能施加恢复力。为防止该弹性恢复,弹性层可与未示出该弹性的材料进行层合。例如,该非弹性材料可为热塑性材料。

[0148] 制品为可成形的其它判据是,其可承载伸长,该伸长在成形或拉伸期间发生而不

失效、断裂或生成其它缺陷。这可通过使用具有某个温度的材料来实现,这些材料在该温度下发生熔体流动并在接近该温度时进行成形步骤。在一些情况下,可使用不流动的交联材料,但它们更可能在伸长期间断裂。为避免该断裂,交联密度应保持低的,如可通过橡胶状平台区域中的低储能模量所指出的那样。预计的交联程度也可近似为每交联平均分子量的倒数,其可基于材料的组分进行计算。此外,优选的是在相对低的温度下成形,因为随着温度增加超过交联材料的玻璃化转变温度,其伸长能力开始降低。

[0149] 适用于本公开的制品中的可热成形材料包括聚碳酸酯、聚氨酯诸如热塑性聚氨酯,和包括无定形或半结晶聚酯诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯的聚酯。

#### [0150] 图形层选项

[0151] 当前公开的粘结剂树脂层可任选地也执行充当用于所期望基底的粘合剂的功能,并且/或者还包含一种或多种颜料由此使得其也具有图形功能。

[0152] 例如,在选择成也用作基底粘合剂图形图像时,粘结剂树脂层可着色并以图像的形式提供,诸如,例如通过以图形的形式丝网印刷粘结剂树脂用于转移到独立基底。然而,在一些情况下,粘结剂树脂层优选地为无色的和透明的,使得其可允许从基底、放置在粘结剂树脂层之下的独立图形层(不连续的有色聚合物层),或从独立基底粘合剂传递颜色,该独立基底粘合剂为可任选地有色的并可任选地以图形图像(不连续层)的形式印刷。

[0153] 通常,如果图形图像是期望的,那么该图形图像通过至少一个有色聚合物层独立地提供在粘结剂树脂层的与多个透明微球体相背对的表面上。可任选的有色聚合物层可例如包括墨。适用于本公开中的墨的示例包括但不限于着色的乙烯基聚合物和乙烯基共聚物、丙烯酸和甲基丙烯酸共聚物、氨基甲酸酯聚合物和共聚物、乙烯与丙烯酸的共聚物、甲基丙烯酸和其金属盐以及它们的共混物中的至少一种的那些。可为墨的有色聚合物层可经由一系列方法进行印刷,这些方法包括但不限于丝网印刷、柔性版印刷、胶版印刷、平版印刷、转移电印、转移箔以及直接或转移静电复印。有色聚合物层可为透明的、不透明的,或半透明的。

[0154] 有色聚合物层可通过多个工序被包括于本公开的制品中。例如,转移载体可具有透明微球体层,该透明微球体嵌入转移载体的剥离层中,然后剥离层的嵌入微球体的表面涂覆有透明粘结剂层。通过例如将连续有色增塑乙烯树脂层涂覆在粘结剂树脂层之上并在其上湿层合织造或非织造织物,该微球体和粘合剂涂覆的转移载体可用作浇注内衬。

[0155] 例如,另一种方法涉及将图形层(例如,不连续有色聚合物层)在浇注连续有色增塑乙烯树脂层为近似皮革的图像之前提供于粘结剂树脂层上。

#### [0156] 可任选的粘合剂层

[0157] 当前所公开的微球体涂覆的制品和转移制品可各自可任选地还包括一个或多个粘合剂层。例如,基底粘合剂层可任选地被包括于制品中,以提供用于将粘结剂层或可任选地粘结到粘结剂层的材料层粘结到基底的手段。基底粘合剂层(以及任何其它可任选的粘合剂层)可选自在本领域中是公知的那些,诸如,例如压敏粘合剂、湿固化粘合剂和热熔融粘合剂(即,在高温下所施加的那些)。此类材料的示例包括例如(甲基)丙烯酸类树脂、包括嵌段共聚物的天然和合成橡胶、硅氧烷、氨基甲酸酯,等等。然而,所使用的每个粘合剂层必须选择成使得其将期望层粘合在一起。例如,基底粘合剂层必须选择成使得其可粘合至预期基底,以及粘合至其所粘结的另一层。

[0158] 可任选的粘合剂层,当存在时,在一些实施方案中可为连续的,或在一些实施方案中可为不连续的。通常,基层,当存在时,为连续的,但其可为不连续的。关于连续的,其意指在粘合剂层的最外侧边界内不存在粘合剂层未覆盖到的区域。不连续的意指可存在粘合剂层未覆盖的区域。此类粘合剂层可置于与粘结剂树脂层的第一主表面的表面相对的表面。

[0159] 在当前公开的粘合剂层中可用的粘合剂包括可用于将两个粘合物粘合在一起的聚合物组合物。粘合剂的示例为压敏粘合剂、热活化粘合剂和层合粘合剂。

[0160] 本领域的普通技术人员熟知,压敏粘合剂组合物具有包括以下特性的特性:(1)在室温下有力而持久的粘性,(2)用不超过指压的压力粘合,(3)足够的保持在粘合物上的能力,以及(4)足够的内聚强度以从粘合物干净地除去。已发现很好地起到压敏粘合剂作用的材料为聚合物,该聚合物被设计并配制来表现出需要的粘弹性,从而引起粘性、剥离强度和剪切保持力的期望平衡。获得特性的适当平衡并非简单的过程。热活化粘合剂在室温下不发粘,但在高温下变得发粘并能够粘到基底。这些粘合剂通常具有高于室温的 $T_g$ 或熔点( $T_m$ )。当温度被升高到 $T_g$ 或 $T_m$ 之上时,储能模量通常会降低并且粘合剂变得发粘。

[0161] 层合粘合剂(有时也被称为触压粘合剂)为被设计成在分配之后立即形成到两个基底的粘的粘合剂。一旦粘合剂已被分配,就存在有限时间,有时也被称为“开放时间”,在“开放时间”中粘合剂可形成到两个基底的粘。一旦开放时间结束,层合粘合剂就不再能够形成粘合剂粘。层合粘合剂的示例为热熔融粘合剂、聚合物材料或在液体介质中可固化以形成聚合物材料的溶液或分散体,以及可固化粘合剂。将层合粘合剂涂覆到基底上,使第二基底与粘合剂表面接触并且将所形成的三个层构造冷却、干燥和/或固化以形成层合体。层合粘合剂的示例包括用于热胶枪中的胶棒(其为在冷却时形成粘的热熔融型粘合剂)、有时被叫做“白胶”的酪素胶(其为在干燥时形成粘的水性分散体),以及腈基丙烯酸酯粘合剂(其在暴露于空气时固化以形成粘)。

[0162] 本公开的耐污制品可仅包括粘结剂树脂层,或粘结剂树脂层结合加强层、基层、图形层或粘合剂层中的一者或多者。

[0163] 在本公开的耐污制品中,基层、图形层和粘合剂层当存在时可置于除了粘结剂树脂层的第一主表面之外的表面上。例如,此类耐污制品可包括粘结剂树脂层,该粘结剂树脂层具有第一主表面和第二主表面、多个微球体、加强层、粘合剂层和基层,该多个微球体部分地嵌入粘结剂树脂层的第一主表面中并粘至粘结剂树脂层的第一主表面,该加强层具有第一主表面和第二主表面,该加强层形成有与粘结剂树脂层的第二主表面接触的其第一主表面,该粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中其第一主表面与加强层的第二主表面接触,该基层具有第一主表面和第二主表面,其中其第一主表面与粘合剂层的第二主表面接触。另选地,粘合剂层可不存在,并且基层的第一主表面可与加强层的第二主表面接触。

[0164] 对于一些应用,可期望的是获得珠比表面积覆盖。在一些实施方案中,制品的表面的至少约40%覆盖有多个微球体。在一些实施方案中,制品的表面的至少约60%覆盖有多个微球体。在一些实施方案中,制品具有覆盖有多个微球体的第一主表面的至少一部分,其中覆盖率大于或等于第一主表面的该部分的30%。在一些实施方案中,制品具有覆盖有多个微球体的第一主表面的至少一部分,其中覆盖率小于或等于第一主表面的该部分的

50%。在一些实施方案中,在膜的一个区域中,微球体所覆盖的区域百分比可为一个覆盖密度,诸如约71%。在一些实施方案中,在膜的另一个区域中,微球体所覆盖的区域百分比可为相同或不同的覆盖密度,诸如47%。在一些实施方案中,在膜的又一个区域中,微球体所覆盖的区域百分比可为相同或不同的覆盖密度,诸如44%。在一些实施方案中,当前所公开的制品包括多个微球体,该多个微球体基本上均匀地间隔开。

[0165] 本公开的示例性实施方案和示例性实施方案的组合的非限制性列表公开如下:

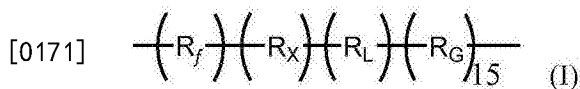
[0166] 实施方案1.一种制品,该制品至少包括第一表面,该第一表面具有:

[0167] (a) 粘结剂树脂层,该粘结剂树脂层包含含氟聚合物,其中该粘结剂树脂层具有与第二主表面相对的第一主表面;以及

[0168] (b) 多个微球体,该多个微球体部分地嵌入并且粘合至粘结剂树脂层的第一主表面;

[0169] 其中所述含氟聚合物为衍生自至少一种含氟单体和两种或更多种具有至少一个活性氢官能团的非氟化单体的部分氟化聚合物,并且进一步地,其中至少一个而非所有的所述活性氢官能团与至少一种具有潜在官能度的固化剂反应。

[0170] 实施方案2.根据实施方案1中的制品,其中部分氟化聚合物包括具有式(I)结构的共聚物:

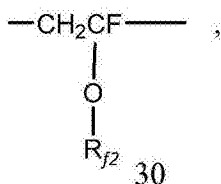


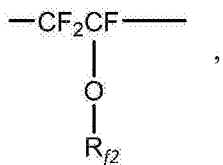
[0172] 其中R<sub>f</sub>的含量必须为聚合物的30mol%至60mol%,并且其中R<sub>x</sub>的含量必须为聚合物的5mol%至20mol%,并且进一步地,其中R<sub>L</sub>和R<sub>G</sub>占据聚合物的剩余的mol%,

[0173] (a) R<sub>f</sub>选自以下基团中的至少一者或它们的组合:

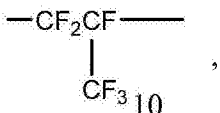


[0174]

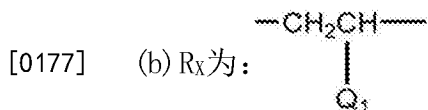




[0175]

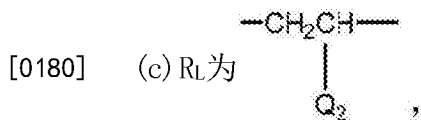


[0176] 其中R<sub>f2</sub>为具有1至8个碳原子的氟烷基；



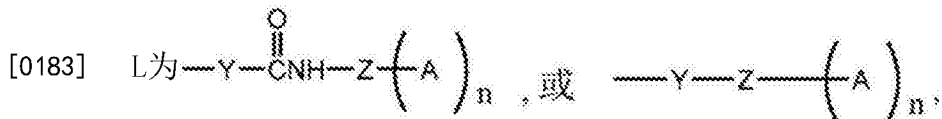
[0178] 其中Q<sub>1</sub>为  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---OC---Z---X} \end{array}$  或 -O-Z-X

[0179] 其中Z为可任选的，或者当存在Z时，Z选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基或亚烷芳基，其中任一者可任选地被N、O或S取代；并且其中X为OH或SH或NHR<sub>1</sub>，其中R<sub>1</sub>为H或具有1至22个碳原子的烷基或环烷基；

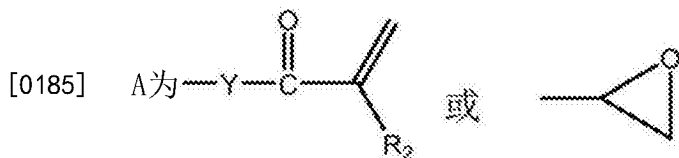


[0181] 其中Q<sub>2</sub>为  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---OC---Z---L} \end{array}$  或 -O-Z-L

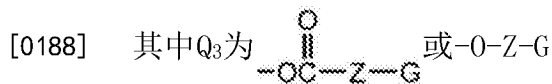
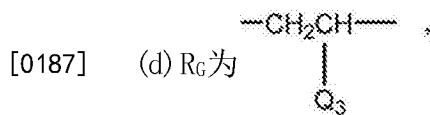
[0182] 其中Z为可任选的，或者当存在Z时，Z选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基或亚烷芳基，其中任一者可任选地被N、O或S取代，并且



[0184] 其中Y为O、S、NR<sub>1</sub>，其中R<sub>1</sub>为H，或具有1至22个碳原子的烷基或环烷基，并且



[0186] 其中n为1至5并且R<sub>2</sub>为H或CH<sub>3</sub>；并且



[0189] 其中Z为可任选的,或者当存在Z时,Z选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基或亚烷芳基,其中任一者可任选地被N、O或S取代,并且其中G为芳基、烷基、芳烷基或烷芳基。

[0190] 实施方案3.根据实施方案2中的制品,其中R<sub>f</sub>的含量必须为聚合物的30mol%至60mol%;R<sub>x</sub>的含量必须为聚合物的5mol%至15mol%;并且R<sub>L</sub>和R<sub>G</sub>占据聚合物的剩余的mol%。

[0191] 实施方案4.根据实施方案1或实施方案2的制品,其中粘结剂树脂层还包含缩合聚合物或丙烯酸类聚合物。

[0192] 实施方案5.根据前述实施方案中任一项的制品,其中非氟化单体为含羟基单体。

[0193] 实施方案6.根据前述实施方案中任一项的制品,其中部分氟化聚合物具有大于或等于9000g/mol的数量分子量。

[0194] 实施方案7.根据前述实施方案中任一项的制品,其中粘结剂树脂层还包含交联剂。

[0195] 实施方案8.根据前述实施方案中任一项的制品,其中交联剂包含带有潜在官能度的多异氰酸酯。

[0196] 实施方案9.根据实施方案8的任一项的制品,其中交联剂的近似百分比当量相比于总活性氢官能度的当量处于7%和25%之间。

[0197] 实施方案10.根据实施方案8的任一项的制品,其中交联剂的近似百分比当量相比于总活性氢官能度的当量处于10%和15%之间。

[0198] 实施方案11.根据前述实施方案中任一项的制品,其中固化剂包含多异氰酸酯。

[0199] 实施方案12.根据前述实施方案中任一项的制品,其中多个微球体选自玻璃、聚合物、玻璃陶瓷、陶瓷、金属以及它们的组合中的至少一种。

[0200] 实施方案13.根据前述实施方案中任一项的制品,其中该制品的表面的至少约60%覆盖有多个微球体。

[0201] 实施方案14.根据前述实施方案中任一项的制品,该制品还包括沿粘结剂树脂层的第二主表面设置的加强层。

[0202] 实施方案15.根据实施方案14的制品,其中加强层包含聚氨酯树脂、丙烯酸类树脂、聚酯树脂、环氧树脂以及它们的组合中的至少一个。

[0203] 实施方案16.根据实施方案15的制品,其中聚氨酯材料选自聚氨酯分散体、用溶剂涂覆的双组分氨基甲酸酯、100%固体的双组分氨基甲酸酯、以及它们的组合。

[0204] 实施方案17.根据前述实施方案中任一项的制品,其中沿含氟聚合物的聚合物主链的氟含量为约25重量%至72重量%。实施方案18.根据前述实施方案中任一项的制品,其中制品为可热成形制品。

[0205] 实施方案19.一种热固性制品,该热固性制品得自前述实施方案中任一项的制品。

实施方案20.根据实施方案19的热固性制品,该热固性制品为三维成型的热固性制品。

[0206] 实施方案21. 根据实施方案19或实施方案20的热固性制品, 其中固化是通过光化辐射固化来实现的。

[0207] 实施方案22. 根据实施方案19至实施方案21中任一项的热固性制品, 其中根据测量该热固性制品的b\*的变化小于50, 其在高温高湿度下表现出对黄色芥末的耐污性。

[0208] 实施方案23. 根据实施方案19至实施方案22中任一项的热固性制品, 其中该热固性制品在7.5牛顿下表现出大于或等于9H的铅笔硬度。

[0209] 实施方案24. 根据实施方案19至实施方案23中任一项的热固性制品, 其中热固性制品具有耐有机溶剂性。

[0210] 实施方案25. 根据实施方案19至实施方案24中任一项的热固性制品, 其中该热固性制品表现出小于0.3的摩擦系数。

[0211] 实施方案26. 一种制品, 该制品至少包括第一表面, 该第一表面具有:

[0212] (a) 粘结剂树脂层, 该粘结剂树脂层包含含氟聚合物, 其中该粘结剂树脂层具有与第二主表面相对的第一主表面; 以及

[0213] (b) 多个微球体, 该多个微球体部分地嵌入并且粘合至粘结剂树脂层的第一主表面;

[0214] 其中含氟聚合物为衍生自至少一种含氟单体和两种或更多种具有至少一个活性氢官能团的非氟化单体的部分氟化聚合物, 并且进一步地, 其中至少一个而非所有的活性氢官能团与至少一种具有潜在官能度的固化剂反应, 其中固化剂包含多异氰酸酯。

[0215] 实施方案27. 根据实施例26的制品, 其中粘结剂树脂层还包含交联剂。

[0216] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下, 本发明的各种修改和更改对于本领域的技术人员将变得明显。

[0217] 实施例

[0218] 材料

[0219]

名称	描述
PI	2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮, 可以以商品名称 IRGACURE 651 从伊利诺伊州万达利亚的巴斯夫公司 (BASF Corporation, Vandalia, IL) 购得。
PCPBT	聚碳酸酯/聚酯共混物膜, 其可以以商品名称 BAYFOL CR 6-2 000000

[0220]

	从马萨诸塞州迪尔菲尔德的拜耳材料科学公司 (Bayer Material Science Deerfield MA) 商购获得。该聚碳酸酯/聚酯共混物膜通常在使用之前进行等离子处理, 如在美国专利号 8,634,146 第 13 栏第 65 行至第 14 栏第 30 行所描述的, 其中进行下列修改。筒电极的宽度为 108cm (42.5 英寸); 未采用四甲基硅烷沉积步骤; 在处理步骤期间, 使用 1000 标准立方厘米的氮气替代氧气, 并且操作压力为 90 毫托, 以及等离子处理时间为 30 秒。
PET-1	一种透光的无定形共聚酯膜, 其具有 0.13mm (0.005 英寸) 或 0.25mm (0.010 英寸) 的标称厚度和 80°C (DSC) 的玻璃化转变温度, 可以商品名称 EASTAR 6763 从田纳西州金仕堡的伊士曼化学公司 (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN) 购得。该透光的无定形共聚酯膜通常在使用之前在氮气气氛下以 500 毫焦/平方厘米进行电晕处理。
FPOH 3	分子量为 357g/mol 的正甲基正丁醇全氟丁磺酰胺, $C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_3CH_2OH$ , 如在美国专利号 2,803,656 中的实施例 7 中所描述的。
ICN 1	无溶剂的多官能脂族异氰酸酯树脂基六亚甲基二异氰酸酯 (HDI), 其具有大约 193 的当量、21.8% 的 NCO 含量和最大 0.2% 的单体 HDI 含量, 其可以以商品名称 DESMODUR N3300A 从宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳材料科技有限公司 (Bayer Materials Science LLC, Pittsburgh, PA) 购得。
ICN 2	液体环脂族二异氰酸酯, 二环己基甲烷二异氰酸酯, 其具有最大 132 的当量、最小 31.8% 的 NCO 含量和 25°C 的凝固点, 可以以商品名称 DESMODUR W 从宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳材料科技有限公司 (Bayer Materials Science LLC, Pittsburgh, PA) 购得。
ICN 3	液体单异氰酸酯和丙烯酸酯官能树脂, 2-丙烯酰氧基乙基异氰酸酯, CAS No 13641-96-8, 当量为 141, 可以以商品名称 KARENZ AOI 由纽约州科马克的 CBC 美国 (CBC America, Commack, NY) 进口, 从昭和电工 (Showa Denko) 购得。
ICN 4	液体单异氰酸酯和甲基丙烯酸酯官能树脂 2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯, CAS No 30674-80-7, 当量为 155, 可以以商品名称 KARENZ AOI 由纽约州科马克的 CBC 美国 (CBC America, Commack, NY) 进口, 从昭和电工 (Showa Denko) 购得。
ICN 5	DESMOLUX D 100, 含异氰酸酯基聚氨酯丙烯酸酯, 来自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳材料科学有限责任公司 (Bayer Materials Science LLC, Pittsburgh, PA), 并且 NCO 含量为 11.8wt% 至 13.8wt%。拜耳材料科学 DLX 可形成膜技术指南列出 DESMOLUX D100 的官能度为约 2.0 NCO 基团和 1.0 丙烯酸酯基团。
POH 2	聚四亚甲基醚二醇, 具有 625 至 675 的分子量、166 至 180 的羟基数量和 11°C 至 19°C 的熔点的蜡质固体, 可以以商品名称 TERATHANE 650 从堪萨斯州威奇塔的英威达公司 (Invista, Wichita, KS) 购得。
POH 3	液体二元醇, 其具有 90 的分子量和 23°C 的沸点, 可以以 1,4-丁二醇从康涅狄格州米德尔伯里的科聚亚公司 (Chemtura Corporation,

[0221]

	Middlebury, CT) 购得。
FPOH 1	四氟乙烯和乙烯基单体的共聚物在乙酸正丁酯中 63.7wt%的固体溶液, 其对于适用于与异氰酸酯反应的树脂具有 63mg KOH/g 的羟基值, 可以以商品名称 ZEFFLE GK 570 从纽约州奥尔治堡的大金美国公司 (Daikin America, Orangeburg, NY) 购得。据信, 其包含 35wt%至 40wt%的氟并且 GPC 分析 (PS 标准物) 给出 Mn 为 9500g/mol。
FPOH 2	带有羟基官能度的三氟氯乙烯和乙烯单体的 100%固体共聚物, 其适用于与异氰酸酯反应, 以商品名称 LUMIFLON LF 200F 购自新泽西州贝永的 AGC 化学品美洲公司 (AGC Chemicals Americas, Bayonne, NJ), 其当量为 1145。GPC 分析给出 Mn 为 12,600g/mol。
T12	二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) 液体催化剂, 可以以商品名称 DABCO T-12 从宾夕法尼亚州艾伦敦的空气产品和化学品公司 (Air Products and Chemicals, Incorporated, Allentown, PA) 购得。
MEK	甲基乙基酮
乙酸乙酯	乙酸乙酯
碱石灰硅酸盐微球体珠	硅烷处理的碱石灰硅酸盐微球体珠, 其具有在 44 微米至 53 微米范围内的平均尺寸、如通过标准贝克线法所测定的 1.52 的折射率和 2.52g/cc 的密度, 其可得自田纳西州哥伦比亚的斯瓦库工业公司 (Swarco Industries, Incorporated, Columbia, TN)。
硼硅酸盐玻璃粉末	研磨的硼硅酸盐玻璃粉末, 其具有小于 200 目的尺寸分布和 2.23g/cc 的密度, 可以以商品名称 PYREX 7740 购自德克萨斯州休斯顿的战略材料公司 (Strategic Materials Incorporated, Houston TX)。
SILQUEST A1100	$\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷, 以商品名称 "SILQUEST A1100" 从俄亥俄州哥伦布的迈图高新材料公司 (Momentive Performance Materials Incorporated, Columbus, OH) 销售的澄清液体偶联剂

[0222] 测试方法[0223] 耐污性-芥末

[0224] 对自立式珠膜及其层合物进行标记, 并使用永久记号笔在其背面上 (即, 与暴露的珠表面相背对) 设置有直径为 5.08cm (2 英寸) 的圆圈。将一片白色铜版纸放置于样品之下, 并且将 Hunter Labs MiniScan EZ 分光光度计 (型号 #4500L, 维吉尼亚州雷斯顿的亨特联合实验室公司 (Hunter Associates Laboratory, Incorporated, Reston, VA)) 用于从膜或层合物的正面 (即, 具有暴露的珠的表面) 测量圆圈中心的  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$ 。接下来, 施加法国 100% 天然经典黄色芥末并且使用棉签使其均匀地分布于在圆圈的边界内的膜的正面。将以这种方式制备的样品放置于 66°C (150°F) 的温度和 80% 的相对湿度下的热和湿度室中 72 小时的时间。在从该室除去时, 将膜用温水冲洗并用纸巾擦拭以从测试表面除去剩余的材料。需小心, 在该过程期间不得使膜破裂。在干燥之后, 如之前那样测量  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$ , 并且记录  $b^*$  值的变化。选择  $b^*$  参数, 因为其为蓝色-黄色的量度, 如在 CIE (国际照明委员会) 1976 色彩空间中所定义。50 或更小, 或者 30 或更小, 或者甚至 20 或更小的值为期望的。

[0225] 耐溶剂性测试 (MEK)

[0226] 除非另行注明, 如在使用下列参数的 ASTM D5402-06 (2011) 方法 A 中所述评估自立式珠膜的耐溶剂性。溶剂为 MEK (甲基乙基酮)。使用干酪包布。样品的尺寸为 5.1cm 乘 2.5cm (2 英寸乘 1 英寸)。使用反射光, 用 100X 的显微镜评估所测试的样品。通过对视野中的珠的数

目进行计数来检测用溶剂擦过的区域的珠损耗。如果观察到10%或更少的珠丢失,那么该样品评定为“合格”。如果观察到10%以上的珠丢失,那么该样品评定为“不合格”。

#### [0227] 摩擦系数测试

[0228] 使用桌面剥离测试仪评估自立式珠膜样品的摩擦系数。将具有约0.25g/cc的密度的3.2mm (0.013英寸) 厚的弹性体泡沫粘结到平坦的钢基底,该平坦钢基底测量为63.5mm (2.5英寸) 的正方形,具有约6mm (0.024英寸) 的厚度,并且包括泡沫的重量为约200克。接下来,将比基底长出约5mm (0.20英寸) 的长度为63.5mm (2.5英寸) 的自立式珠膜放置于基底的泡沫覆盖的表面上,由此使得该膜围绕基底的前沿被包裹。在膜中切出孔以容纳销,在测试期间通过该销牵拉基底。将该测试制品以膜侧向下放置在异丙醇擦拭的玻璃表面上,该玻璃表面测量为至少15.2cm乘25.4cm (6英寸乘10英寸)。桌面剥离测试仪以摩擦系数模式使用来将测试制品以约2.29米/分钟 (90英寸/分钟) 的速率牵拉横穿玻璃表面,持续至少约5秒。换能器以来自钢基底与泡沫的重量的力被校准为1.00。以这种方式,将拉力直接读出为摩擦系数(COF)。通过评估在测量开始之后一秒起的COF值的图像来测定动态(动力)摩擦系数。以十个读数/秒的速率收集数据并记录平均值。对每个膜运行三个样品,并且记录这三个摩擦系数测量值的平均值。0.3或更小的值为期望的。

#### [0229] 铅笔硬度

[0230] 根据ASTM D 3363评估自立式珠膜的铅笔硬度。将研磨砂纸(粒度号400)用双面涂覆的带粘合至平坦而光滑的桌面。将铅笔芯(Turquoise Premium铅笔芯(硬度为9H至6B),得自霹雳马专业美术用品公司(Prismacolor Professional Art Supplies),伊利诺伊州奥克布鲁克的纽威乐柏美办公产品公司(Newell Rubbermaid Office Products, Oak Brook, IL)的子公司),具有机械芯保持件的Totiens绘画芯)以相对于研磨纸材保持90°角并磨蚀直到实现平坦光滑的圆形横截面为止,在该铅笔芯的边缘上无缺损或裂口。铅笔的尖端上的力固定为7.5N,或在一些情况下更小。将自立式珠膜放置于玻璃表面上。对每个测试使用刚制备的铅笔芯,使用Elcometer 3086 Motorised铅笔硬度测试仪(得自密歇根州罗切斯特希尔斯的易高公司(Elcometer Incorporated, Rochester Hills, MI))以45°角并在期望负荷下将该芯紧紧地压在膜上,并且在“向前”方向上穿过测试板拖拉至少0.635cm (0.25英寸) 的距离。对每个等级的芯硬度制成三个铅笔轨迹。在检测之前,使用以异丙醇润湿的湿纸中将碎裂的芯从测试区域除去。用肉眼检测膜的缺陷,并且在光学显微镜(50X至1000X放大倍数)下检测每个铅笔轨迹的前0.317cm至0.635cm (0.125英寸至0.25英寸)。从较硬芯至较软芯移动,沿硬度标度向下重复该过程,直到发现铅笔不划伤膜或使膜破裂,或使任何珠分离或部分地分离为止。为了合格要求每种芯硬度下三个轨迹中的至少两个满足这些判据。合格的芯的最硬程度被记录为该膜的铅笔硬度。在5N力下3H或更硬的值为期望的。

#### [0231] 用于制备珠膜转移制品的方法

#### [0232] 硼硅酸盐珠载体

[0233] 通过使硼硅酸盐玻璃粉末以3克/分钟的速率通过氢气/氧气火焰来使硼硅酸盐玻璃粉末两次穿过火焰处理器以形成微球体,并且收集在不锈钢容器中,在不锈钢容器上使用磁体除去金属杂质。所得的玻璃微球体以下列方式用600ppm的SILQUEST A1100进行处理。将硅烷溶解于水中,然后添加到微球体珠并且混合、空气干燥过夜,之后在110°C下干燥

20分钟。然后筛选干燥的经硅烷处理的微球体珠以除去任何附聚物,并提供具有75微米或更小的尺寸且自由流动的珠。将所得的透明的经硅烷处理的微球体使用机动筛级联涂覆于转移载体上以形成珠载体,该转移载体包括已预热至约140°C (284°F)的聚乙烯涂覆的聚酯基底内衬,该珠载体具有均匀的透明微球体层,该透明微球体嵌入聚乙烯层中至对应于该透明微球体的直径的约30%至40%的深度,如通过放大成像系统所测定。

#### [0234] 碱石灰硅酸盐珠载体

[0235] 碱石灰硅酸盐微球体珠按原样以下列方式用于制备珠载体。玻璃微球体珠以下列方式用600ppm的Silquest A1100进行处理。将硅烷溶解于水中,然后添加到微球体珠并且混合、空气干燥过夜,之后在110°C下干燥20分钟。然后筛选干燥的经硅烷处理的微球体珠以除去任何附聚物,并提供具有75微米或更小的尺寸且自由流动的珠。将所得的透明的经硅烷处理的微球体使用机动筛级联涂覆于转移载体上以形成珠载体,该转移载体包括已预热至约140°C (284°F)的聚乙烯涂覆的聚酯基底内衬,该珠载体具有均匀的透明微球体层,该透明微球体嵌入聚乙烯层中至对应于其直径的约30%至40%的深度,如通过放大成像系统所测定。

#### [0236] 合成实施例A

[0237] 将1941.2g (1.389当量)的FPOH 1和165.1g (1.065当量)的ICN 4添加到3.8升(1加仑)的透光的玻璃广口瓶。将广口瓶放置在机械辊上并且使广口瓶滚动且使内容物混合2小时,此时混合物为澄清且均一的。将一毫升的澄清均一溶液施用于ThermoScientific SMART MULTIBOUNCE HATR的IR晶体,并且在测量红外光谱时观察到在 $\sim 2300\text{cm}^{-1}$ 处的异氰酸酯吸收峰。将1.33g的T12添加到混合物,再次将3.8升的广口瓶放置在机械辊上并且使广口瓶滚动且使内容物混合70小时,此时IR分析显示异氰酸酯吸收峰消失。将11.1g的PI和87g的乙酸乙酯添加到溶液,并且通过将3.8升的玻璃广口瓶放置在机械辊上使内容物混合24小时。所得的溶液经计算为64.1%的固体并且羟基当量的76.7%已经与ICN 4反应。

#### [0238] 合成实施例B

[0239] 将105.352g (0.092当量)的FPOH 2和70.24g的乙酸乙酯添加到250ml的琥珀色玻璃广口瓶。将广口瓶放置在机械辊上并且使广口瓶滚动且使内容物混合24小时,此时混合物为澄清且均一的。然后将11.25g的ICN 4 (0.073当量)添加到溶液,然后将广口瓶放置在机械辊上并且使广口瓶滚动且使内容物混合1小时,此时混合物为澄清且均一的。将108微升的T12添加到混合物,然后再次将广口瓶放置在机械辊上并且使广口瓶滚动且使内容物混合70小时,此时IR分析显示异氰酸酯吸收峰消失。添加0.61g的PI并且使溶液混合1小时。所得的溶液经计算为62.4%的固体并且羟基当量的78.9%已经与ICN 4反应。

#### [0240] 合成实施例C

[0241] 将135.09g (0.0966当量)的FPOH 1和12.75g (0.082当量)的ICN 4添加到250ml的琥珀色玻璃广口瓶。将广口瓶放置在机械辊上并且使广口瓶滚动且使内容物混合2小时,此时混合物为澄清且均一的。将一毫升的澄清均一溶液施加至ThermoScientific SMART MULTIBOUNCE HATR的IR晶体,并且在测量红外光谱时观察到在 $\sim 2300\text{cm}^{-1}$ 处的异氰酸酯吸收峰。将93微升的T12添加到混合物,然后再次将广口瓶放置在机械辊上并且使广口瓶滚动且使内容物混合70小时,此时IR分析显示异氰酸酯吸收峰消失。将0.50g的PI添加到溶液,并且通过将广口瓶放置在机械辊上使内容物混合24小时。计算所得溶液的固体百分比为

66.7%并且羟基当量的84.9%已经与ICN 4反应。

[0242] 合成实施例D

[0243] 将137.83g (0.0986当量)的FPOH 1和14.25g (0.092当量)的ICN 4添加到250ml的琥珀色玻璃广口瓶。将广口瓶放置在机械辊上并且使广口瓶滚动且使内容物混合2小时,此时混合物为澄清且均一的。将一毫升的澄清均一溶液施加至ThermoScientific SMART MULTIBOUNCE HATR的IR晶体,并且在测量红外光谱时观察到在 $\sim 2300\text{cm}^{-1}$ 处的异氰酸酯吸收峰。将94微升的T12添加到混合物,然后再次将广口瓶放置在机械辊上并且使广口瓶滚动且使内容物混合70小时,此时IR分析显示异氰酸酯吸收峰消失。将0.52g的PI添加到溶液,并且通过将广口瓶放置在机械辊上使内容物混合24小时。所得的溶液经计算为67.2%的固体并且羟基当量的93.3%已经与ICN 4反应。

[0244] 合成实施例E

[0245] 将461.72g (0.3303当量)的FPOH 1和32.53g (0.2307当量)的ICN3添加到1升的琥珀色玻璃广口瓶。将广口瓶放置在机械辊上并且使广口瓶滚动且使内容物混合2小时,此时混合物为澄清且均一的。将一毫升的澄清均一溶液施加至ThermoScientific SMART MULTIBOUNCE HATR的IR晶体,并且在测量红外光谱时观察到在 $\sim 2300\text{cm}^{-1}$ 处的异氰酸酯吸收峰。将315微升的T12添加到混合物,然后再次将广口瓶放置在机械辊上并且使广口瓶滚动且使内容物混合70小时,此时IR分析显示异氰酸酯吸收峰消失。将1.76g的PI添加到溶液,并且通过将玻璃广口瓶放置在机械辊上使内容物混合24小时。所得的溶液经计算为66.1%的固体并且羟基当量的69.8%已经与ICN 3反应。

[0246] 实施例

[0247] 实施例1:

[0248] 通过混合下列组分来制备溶剂基双组分氨基甲酸酯:将合成实施例A的337克溶液(来自FPOH1的0.212eq的OH先前与0.163eq的ICN 4反应)与2.57克(0.013eq)的ICN 1、6.49克(0.020eq)的ICN 5和39.0g的乙酸乙酯在0.95升(1夸脱)的广口瓶中混合。将混合物旋转8分钟,此时溶液为澄清且均一的。将所得溶液以约1.5米/分钟(5英尺/分钟)的速率使用带有0.1mm(0.004英寸)的间隙的切口棒涂覆机施加至如上文所描述制备的30.5cm(12英寸)宽的碱石灰珠载体。将粘结剂树脂涂覆的珠载体在三个3米(10英尺)的烘箱中分别在90°C(194°F)、90°C(194°F)和104°C(219°F)下干燥。ICN 4(来自合成A)与ICN 1和ICN 5之间的异氰酸酯当量的比率为83.1:6.8:10.1/ICN 4:ICN 1:ICN 5。总的当量异氰酸酯比当量羟基的近似比率为0.925:1.0。交联剂的近似百分比当量相比于总活性氢官能度的当量为 $0.033/0.212=15.6\%$ 。

[0249] 接下来,使用离心式树脂混合器(MAX 40混合杯和FlackTek Speedmixer DAC 150FV;均得自南卡罗来纳州兰德拉姆的弗莱克泰克公司(FlackTek Incorporated, Landrum, SC))以2500rpm将下列组分在杯中合并并混合30秒来制备100%固体的双组分聚氨酯混合物:8.33g的ICN 2、0.76g的ICN 1、6.05g的ICN 5、11.36g的POH 2、2.164g的POH 3、25微升的T12、0.14g的PI。当量异氰酸酯比当量羟基的近似比率为1.025:1。然后,使用带有大于基底和一次涂覆的珠载体的合并厚度的0.0063cm(0.0025英寸)的间隙设定的切口棒涂覆机,将该混合物涂覆于PET-1基底与粘结剂树脂(第一)涂层的暴露表面之间。

[0250] 将所得的二次涂覆的珠膜以如下五个阶段进行固化:在40°C(104°F)下30分钟;在

50℃ (122°F) 下30分钟;在60℃ (140°F) 下30分钟;在70℃ (158°F) 下30分钟;并且最后在80℃ (176°F) 下45分钟,以提供具有碱石灰硅酸盐珠和聚氨酯树脂涂层的转移制品,该碱石灰硅酸盐珠在一侧上部分地嵌入聚乙烯中并且在另一侧上部分地嵌入带有侧链甲基丙烯酸酯粘结剂树脂层的氟氨酯中,该聚氨酯树脂涂层在带有侧链甲基丙烯酸酯粘结剂树脂层的氟氨酯与PET-1基底之间。

[0251] 通过除去转移载体获得0.024cm (0.0095英寸) 厚的自立式珠膜以及PET-1基底,该自立式珠膜具有带有侧链甲基丙烯酸酯基团的氟氨酯粘结剂层,该氟氨酯粘结剂层在一侧上均匀地涂覆有部分嵌入的碱石灰硅酸盐微球体珠,并且在另一侧上均匀地涂覆有100%固体基的双组分聚氨酯树脂。

#### [0252] 实施例2

[0253] 通过混合下列组分来制备溶剂基双组分氨基甲酸酯:将合成实施例A的455克溶液(来自FPOH1的0.2865eq的OH先前与0.220eq的ICN 4反应)与12.57克 (0.0383eq) 的ICN 5和105.2g的乙酸乙酯在0.946升 (1夸脱) 的广口瓶中混合。将混合物旋转8分钟,此时溶液为澄清且均一的。将所得溶液以约1.5米/分钟 (5英尺/分钟) 的速率使用带有0.1mm (0.004英寸) 的间隙的切口棒涂覆机施加至如上文所描述制备的30.5cm (12英寸) 宽的碱石灰珠载体。将粘结剂树脂涂覆的珠载体在三个3米 (10英尺) 的烘箱中分别在90℃ (194°F)、90℃ (194°F) 和104℃ (219°F) 下干燥。ICN 4 (来自合成A) 与ICN 5之间的异氰酸酯当量的比率为85.2:14.8。总的当量异氰酸酯比当量羟基的近似比率为0.90:1.0。交联剂的近似百分比当量相比于总活性氢官能度的当量为 $0.0383/0.2865=13.4\%$ 。

[0254] 在化学过程、固化、间隙和基底上相同地将在实施例1中描述的同样的双组分氨基甲酸酯涂层也施加至实施例2。

[0255] 通过除去转移载体获得0.024cm (0.0095英寸) 厚的自立式珠膜以及PET-1基底,该自立式珠膜具有带有侧链甲基丙烯酸酯基团的氟氨酯粘结剂层,该氟氨酯粘结剂层在一侧上均匀地涂覆有部分地嵌入的碱石灰硅酸盐微球体珠,并且在另一侧上均匀地涂覆有100%固体基的双组分聚氨酯树脂。

#### [0256] 实施例3

[0257] 通过混合下列组分来制备溶剂基双组分氨基甲酸酯:将合成实施例B的186.84克的溶液(来自FPOH 2的0.0915eq的OH与0.0726eq的ICN 4反应)与3.75g (0.0194eq) 的ICN 1和32g的乙酸乙酯在0.946升 (1夸脱) 的广口瓶中混合。将混合物旋转8分钟,此时溶液为澄清且均一的。将所得溶液以约1.5米/分钟 (5英尺/分钟) 的速率使用带有0.1mm (0.004英寸) 的间隙的切口棒涂覆机施加至如上文所描述制备的30.5cm (12英寸) 宽的碱石灰珠载体。将粘结剂树脂涂覆的珠载体在三个3米 (10英尺) 的烘箱中分别在90℃ (194°F)、90℃ (194°F) 和104℃ (219°F) 下干燥。ICN 4 (来自合成B) 与ICN 1之间的异氰酸酯当量的比率为78.8:21.1ICN 4:ICN 1。当量异氰酸酯比当量羟基的近似比率为1.0:1.0。交联剂的近似百分比当量相比于总活性氢官能度的当量为 $0.0194/0.0915=21.2\%$ 。

[0258] 在化学过程、固化、间隙和基底上相同地将在实施例1中描述的同样的双组分氨基甲酸酯涂层也施加至实施例3。

[0259] 通过除去转移载体获得0.027cm (0.0105英寸) 厚的自立式珠膜以及PET-1基底,该自立式珠膜具有带有侧链甲基丙烯酸酯基团的氟氨酯粘结剂层,该氟氨酯粘结剂层在一侧

上均匀地涂覆有部分地嵌入的碱石灰硅酸盐微球体珠并且在另一侧上均匀地涂覆有100%固体基的双组分聚氨酯树脂。

#### [0260] 实施例4

[0261] 实施例4如下制备:将0.408g (0.00114eq) 的FPOH<sub>3</sub>溶解在7.75g的乙酸乙酯中。当FPOH<sub>3</sub>完全溶解时,将0.662g (0.00343eq) 的ICN<sub>1</sub>连同T12催化剂以900ppm (1.0微升) 一起添加到溶液,然后将混合物放置在辊上三个小时。在100g的混合杯中把所有的混合物添加到合成实施例C的28.97g的前体(来自FPOH<sub>1</sub>的0.0189eq的OH与0.016eq的ICN<sub>4</sub>反应),然后使用离心式树脂混合器(MAX 40混合杯和FlackTek Speedmixer DAC 150FV;均得自南卡罗来纳州兰德拉姆的弗莱克泰克公司(FlackTek Incorporated, Landrum, SC))以2600rpm将其混合30秒。将所得溶液以约1.5米/分钟(5英尺/分钟)的速率使用带有0.1mm (0.004英寸)的间隙的切口棒涂覆机施加至如上文所描述制备的30.5cm (12英寸)宽的碱石灰珠载体。将粘结剂树脂涂覆的珠载体在三个3米(10英尺)的烘箱中分别在90°C (194°F)、90°C (194°F)和104°C (219°F)下干燥。ICN<sub>4</sub>(来自合成C)与ICN<sub>1</sub>(减去FPOH<sub>3</sub>的当量)之间的异氰酸酯当量的比率为87.6:12.4ICN<sub>4</sub>:ICN<sub>1</sub>。总的当量异氰酸酯比当量羟基的近似比率为1.0:1.0。交联剂的近似百分比当量相比于总活性氢官能度的当量为 $(0.00343-0.00114)/(0.0189)=0.121=12.1\%$ 。

[0262] 化学过程、固化、间隙相同地利用0.12mm (0.007英寸)的PCPBT作为基底将在实施例1中描述的同样的双组分氨基甲酸酯涂层也施加至实施例4。

[0263] 通过除去转移载体获得0.027cm (0.0105英寸)厚的自立式珠膜以及PCPBT基底,该自立式珠膜具有带有侧链甲基丙烯酸酯基团的氟氨酯粘结剂层,该氟氨酯粘结剂层在一侧上均匀地涂覆有部分地嵌入的碱石灰硅酸盐微球体珠并且在另一侧上均匀地涂覆有100%固体基的双组分聚氨酯树脂。

#### [0264] 实施例5

[0265] 实施例5如下制备:将1.447g (0.0041eq) 的FPOH<sub>3</sub>溶解在16.955g的乙酸乙酯中。当FPOH<sub>3</sub>完全溶解时,将2.346g (0.0122eq) 的ICN<sub>1</sub>连同3.4微升的T12 (900ppm) 一起添加。将混合物滚动3小时然后在100g混合杯中将其添加到60.06g的合成实施例A(来自FPOH<sub>1</sub>的0.0378eq的OH与0.0290eq的ICN<sub>4</sub>反应)。对混合物进行如实施例1中所描述的离心式混合并且将所得溶液以约1.5米/分钟(5英尺/分钟)的速率使用带有0.1mm (0.004英寸)的间隙的切口棒涂覆机施加至如上文所描述制备的30.5cm (12英寸)宽的碱石灰珠载体。将粘结剂树脂涂覆的珠载体在三个3米(10英尺)的烘箱中分别在90°C (194°F)、90°C (194°F)和104°C (219°F)下干燥。ICN<sub>4</sub>(来自合成A)与ICN<sub>1</sub>(减去FPOH<sub>3</sub>的当量)之间的异氰酸酯当量的比率为78.1:28.9ICN<sub>4</sub>:ICN<sub>1</sub>。总的当量异氰酸酯比当量羟基的近似比率为1.0:1.0。交联剂的近似百分比当量相比于总活性氢官能度的当量为 $(0.0122-0.004)/(0.0378)=0.215=21.5\%$ 。

[0266] 在化学过程、固化、间隙和基底上相同地将在实施例1中描述的同样的双组分氨基甲酸酯涂层也施加至实施例5。

[0267] 通过除去转移载体获得0.024cm (0.0095英寸)厚的自立式珠膜以及PET-1基底,该自立式珠膜具有带有侧链甲基丙烯酸酯基团的氟氨酯粘结剂层,该氟氨酯粘结剂层在一侧上均匀地涂覆有部分地嵌入的碱石灰硅酸盐微球体珠,并且在另一侧上均匀地涂覆有

100%固体基的双组分聚氨酯树脂。

[0268] 实施例6

[0269] 使用离心式树脂混合器 (MAX 40混合杯和FlackTek Speedmixer DAC 150FV;均得自南卡罗来纳州兰德拉姆的FlackTek公司 (FlackTek Incorporated, Landrum, SC)) 以400rpm将下列组分在杯中合并并混合120秒来制备溶剂基双组分氨基甲酸酯:0.50g的ICN 5 (0.00152eq)、4.38g的乙酸乙酯、0.07g的PI。然后将21.90g的FPOH 1 (0.0156eq) 添加到混合物,并且将混合物在高速混合器 (Speedmixer) 中以2600rpm混合30秒。将13微升的T12催化剂添加到溶液,并且将混合物在高速混合器中以2600rpm混合30秒。将所得溶液以约1.5米/分钟 (5英尺/分钟) 的速率使用带有0.15mm (0.006英寸) 的间隙的切口棒涂覆机施加至如上文所描述制备的30.5cm (12英寸) 宽的硼酸盐珠载体。将粘结剂树脂涂覆的珠载体在室温下干燥60分钟,然后在鼓风烘箱中在80°C (176°F) 中干燥60分钟。交联剂相比于总活性氢官能度的百分比当量为10.0%。

[0270] 接下来,使用离心式树脂混合器 (MAX 40混合杯和FlackTek Speedmixer DAC 150FV;均得自南卡罗来纳州兰德拉姆的弗莱克泰克公司 (FlackTek Incorporated, Landrum, SC)) 以2500rpm将下列组分在杯中合并并混合30秒来制备100%固体的双组分聚氨酯混合物:13.3克的ICN 2、0.7克的ICN 1、14.03克的POH 2、2.67克的POH 3和28微升 (900ppm) 的T12。当量异氰酸酯比当量羟基的近似比率为1.025:1。然后,使用带有大于基底和一次涂覆的珠载体的合并厚度0.0063cm (0.0025英寸) 的间隙设定的切口棒涂覆机,将该混合物涂覆于0.12mm (0.007英寸) 的PCPBT基底与粘结剂树脂 (第一) 涂层的暴露表面之间。

[0271] 通过除去转移载体获得0.031cm (0.0124英寸) 厚的自立式珠膜以及PCPBT基底,该自立式珠膜具有带有侧链丙烯酸酯基团的氟氨酯粘结剂层,该氟氨酯粘结剂层在一侧上均匀地涂覆有部分地嵌入的硅硼酸微球体珠并且在另一侧上均匀地涂覆有100%固体基的双组分聚氨酯树脂。

[0272] 比较例1

[0273] 通过混合下列组分来制备溶剂基双组分氨基甲酸酯:将合成实施例D的152.1克的溶液 (0.0917eq的ICN 4与来自FPOH 1的0.0983eq的OH反应) 与0.75克 (0.0039eq) 的ICN 1在0.946升 (1夸脱) 的广口瓶中混合。将混合物旋转8分钟,此时溶液为澄清且均一的。将所得溶液以约1.5米/分钟 (5英尺/分钟) 的速率使用带有0.1mm (0.004英寸) 的间隙的切口棒涂覆机施加至如上文所描述制备的30.5cm (12英寸) 宽的碱石灰珠载体。将粘结剂树脂涂覆的珠载体在三个3米 (10英尺) 的烘箱中分别在90°C (194°F)、90°C (194°F) 和104°C (219°F) 下干燥。ICN 4 (来自合成D) 与ICN 1之间的异氰酸酯当量的比率为96.0:4.0 ICN 4:ICN 1。当量异氰酸酯比当量羟基的近似比率为1.0:1.0。交联剂的近似百分比当量相比于总活性氢官能度的当量 $=0.0039/0.0983=0.04=4\%$ 。

[0274] 在化学过程、固化、间隙和基底上相同地将在实施例1中描述的同样的双组分氨基甲酸酯涂层也施加至比较例1。

[0275] 通过除去转移载体获得0.254cm (0.10英寸) 厚的自立式珠膜以及PET-1基底,该自立式珠膜具有带有侧链甲基丙烯酸酯基团的氟氨酯粘结剂层,该氟氨酯粘结剂层在一侧上均匀地涂覆有部分地嵌入的碱石灰微球体珠,并且在另一侧上均匀地涂覆有100%固体基的双组分聚氨酯树脂。

[0276] 比较例2

[0277] 通过混合下列组分来制备溶剂基双组分氨基甲酸酯:将合成实施例E的58.9g的溶液(0.0274eq的ICN3与来自FPOH 1的0.0392eq的OH反应)与2.37g(0.0123eq)的ICN 1和15.17g的乙酸乙酯在混合杯中混合。以2500rpm对混合物进行离心30秒。将所得溶液以约1.5米/分钟(5英尺/分钟)的速率使用带有0.127mm(0.005英寸)的间隙的切口棒涂覆机施加至如上文所描述制备的30.5cm(12英寸)宽的硼硅酸珠载体。将粘结剂树脂涂覆的珠载体在三个3米(10英尺)的烘箱中分别在80°C(176°F)、80°C(176°F)和90°C(194°F)下干燥。在与第一次通过中所采用的速度和温度相同的速度和温度下使经涂覆的珠载体再次穿过烘箱。ICN 3(来自合成E)与ICN 1之间的异氰酸酯当量的比率为69:31。异氰酸酯比当量羟基的近似比率为1.0:1.0。交联剂的近似百分比当量相比于总活性氢官能度的当量= $(0.0123/0.039)=0.31=31\%$ 。

[0278] 将在实施例1中所描述的同样的双组分氨基甲酸酯涂层也如在实施例中所描述的施加至比较例2,但使用0.18mm(0.007英寸)厚的PCPBT作为基底。

[0279] 通过除去转移载体获得0.029cm(0.0115英寸)厚的自立式珠膜以及PCPBT基底,该自立式珠膜具有带有侧链甲基丙烯酸酯基团的氟氨酯粘结剂层,该氟氨酯粘结剂层在一侧上均匀地涂覆有部分地嵌入的碱石灰硅酸盐微球体珠,并且在另一侧上均匀地涂覆有100%固体基的双组分聚氨酯树脂。

[0280] 通过对实施例1至实施例5、比较例1和比较例2的平膜进行基本的UV固化来获得实施例1A至实施例5A、比较例1A和比较例2A。使用可从融合系统(Fusion Systems)商购获得的灯泡(一个H灯泡和一个D灯泡)在氮气钝化下以3米每分(10英寸每分)进行UV固化,在UV固化工艺期间在如下的紫外光谱的UVA、UVB、UVC和UVV部分中测量3个合格总能量,3个合格总能量为每次合格所接收的实施例和比较例。UVA=9043毫焦耳/平方厘米,UVB=2465毫焦耳/平方厘米,UVC=993毫焦耳/平方厘米,以及UVV=3243毫焦耳/平方厘米。

[0281] 通过热成形获得实施例1B至实施例6B,然后在后续步骤中如对于实施例1A至实施例5A、比较例1A和比较例2A所描述的对实施例1至实施例6进行固化。通过对比较例1和比较例2进行热成形获得比较例1B和比较例2B。因为比较例1B和比较例2B在热成形工艺期间不合格因此没有对其进行UV固化。

[0282] 珠膜层合体的热成形

[0283] 使用COMET热成形设备(型号C32.5S,伊利诺伊州卡罗尔斯特里姆的MAAC机械公司(MAAC Machinery Corporation, Carol Stream, IL)),对测量为20.3cm(8英寸)正方形的可热成形的珠膜层合体进行热成形。阳测试模具用于形成膜(参见图1A至图1E),该阳测试模具具有6.35cm(2.50英寸)的正方形基部、1.27cm(0.5英寸)的高度,和各种半径以及对其竖直侧的拔模角度。采用下列参数。使用可以以商品名称“Scotchtrak Infrared热示踪器IR-16L3”从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)商购获得的装备有激光瞄准器的便携式非接触(红外)温度计来测量刚好在模塑之前的片材温度。

[0284] 用于5边盒的热成形参数

[0285]

参数	实施例 1B	实施例 2B	实施例 3B	实施例 4B	实施例 5B	实施例 6B	比较例 1B	比较例 2B
上部辐射炉主输出	55	55	55	55	55	55	55	55

[0286]

(%)								
下部辐射炉主输出 (%)	55	55	55	55	55	55	55	55
上部辐射炉补偿 (%)	-99	-99	-99	-99	-99	-99	-99	-99
下部辐射炉补偿 (%)	-25	-25	-25	+25	-25	+25	-25	+25
珠膜层合物预热时间 (秒)	8	8	8	10	8	10	8	10
烘箱门位置	关闭	关闭	关闭	关闭	关闭	关闭	关闭	关闭
真空	满, -30 英寸汞柱	满, -30 英寸汞柱	满, -30 英寸汞柱	满, -30 英寸汞柱	满, -30 英寸汞柱	满, -30 英寸汞柱	满, -30 英寸汞柱	满, -30 英寸汞柱
压力箱工作压力 (MPa) (PSI)	58	58	58	58	58	58	58	58
顶部台板延迟 (秒)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
紧接热成形之前的所测量的片材温度 (°C) (°F)	106°C (223°F)	105.5°C (222°F)	106°C (223°F)	153.9°C (309°F)	105°C (221°F)	161°C (322°F)	105.5°C (222°F)	155.5°C (312°F)
模具温度 (°C) (°F)	68.3°C (155°F)	68.3°C (155°F)	68.3°C (155°F)	68.3°C (155°F)	68.3°C (155°F)	121°C (250°F)	68.3°C (155°F)	68.3°C (155°F)

[0287] 测试实施例1至实施例5、比较例1和比较例2的耐污性、铅笔硬度和耐溶剂性中的一种或多种。一般来讲性能小于期望的,如在以下表格中所见。

[0288] 实施例1A至实施例5A、比较例1A和比较例2A展示了期望的耐污性、摩擦系数、耐溶剂性和铅笔硬度特性,如下表所见。对选择的样品的珠之间氟化层厚度进行SEM测量,其结果如下:实施例1A:60微米,实施例2A:63微米,实施例4A:73微米。

[0289] 实施例1B至实施例6B展示了期望的耐污性、摩擦系数、耐溶剂性和铅笔硬度特性,如下表所见。

[0290] 令人满意地热成形为5面盒形状(见图1A至图1E)的实施例1B至实施例6B保持了光滑感、一致的视觉外观并且观察不到断裂。观察到比较例1B不令人满意地热成形,因为珠看起来陷入在粘结剂树脂层中。基于在5面盒的壁中可见的断裂,比较例2B热成形不令人满意。比较例2B采用了高水平的多异氰酸酯(即交联剂)到多元醇(即总活性氢官能度),这导致在热成形期间构造过度交联以致抵抗伸长。虽然珠保持在适当的位置并且在比较例2B热成形形状的顶部上构造感觉光滑且维持糙面外观,但在基部产生了裂缝并且裂缝部分沿热成形形状的面。采用最低水平的多异氰酸酯交联剂的比较例1B在热成形之后变得基本上更

有光泽。此外,比较例1B不再感觉和本发明的热成形实施例一样光滑。更有光泽的外观和更粗糙的质地与其中珠不再共面和/或陷入粘结剂树脂层中的膜相符合,这归因于低水平的多异氰酸酯交联剂。当在粘结剂树脂层中多异氰酸酯的水平低时导致形成在粘结剂树脂层和微球体之间的共价键不足以及聚合物链之间的交联不足。

[0291] 表1:耐污性

实施例编号	耐污性 ( $\delta b^*$ )
1	84
2	86
比较例 1	67.9
比较例 2	未测量
1A	28.15
2A	14.57
3A	14.18
[0292] 4A	31.05
5A	13.82
比较例 1A	21.7
比较例 2A	20.85
1B	16.08
2b	11.86
3a	8.47
4B	16.38
5B	17.7
6B	32.95

[0293] 表2:摩擦系数 (COF)

实施例编号	COF
[0294] 1A	0.151
2A	0.145

[0295]	3A	0.15
	4A	0.158
	5A	0.157
	1B	0.138
	2B	0.137
	3B	0.135
	4B	0.136
	5B	0.136
	6B	0.184

[0296] 表3:耐溶剂性

[0297]

实施例编号	结果
1	不合格
2	不合格
3	不合格
4	不合格
5	不合格
比较例1	不合格
比较例2	ND
1A	合格
2A	合格
3A	合格
4A	合格
5A	合格
比较例1A	合格
比较例2A	ND
1B	合格
2B	合格
3B	合格
4B	合格
5B	合格
6B	不合格

[0298] 表4:铅笔硬度

[0299]

实施例编号	铅笔硬度
-------	------

1	3H
2	HB
3	3H
4	HB
5	B
比较例1	F
比较例2	3H
1A	9H*
2A	9H*
3A	9H*
4A	9H*
5A	9H*
比较例1A	9H*
比较例2A	9H*
1B	9H*
2B	9H*
3B	9H*
4B	9H*
5B	9H*
6B	10H

[0300] \*没有测试出超过9H。

[0301] 表5:热成形结果

[0302]

实施例编号	交联剂的近似百分比当量相比于总活性氢官能度的当量	热成形结果
1B	15.6	良好
2B	13.4	良好
3B	21.2	良好
4B	12.1	良好
5B	21.5	良好
6B	10.0	良好
比较例 1B	4.0	不合格的, 有光泽的外观和更粗糙的表面

[0303]

比较例 2B	31.0	不合格的, 有断裂。
--------	------	------------

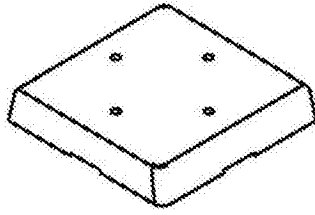


图1A

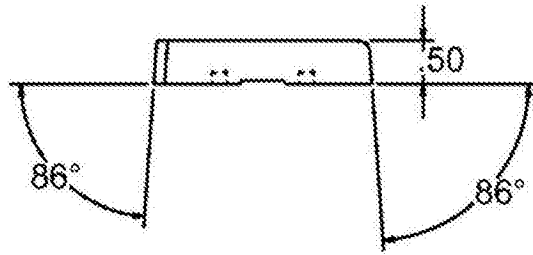


图1B

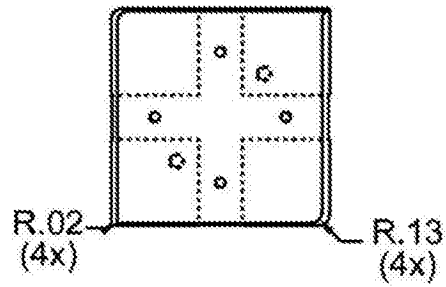


图1C

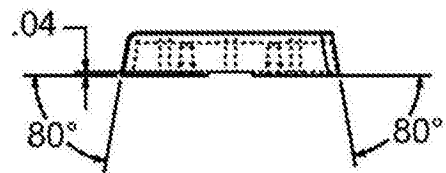


图1D

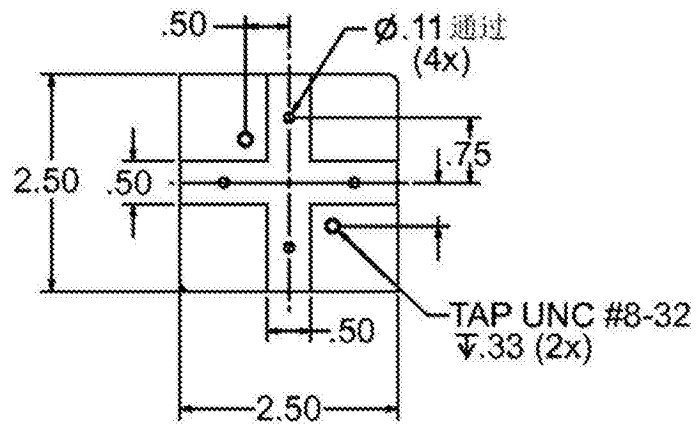


图1E