



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101522417 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 22

(21) 申请号 200780037349. 0

(22) 申请日 2007. 10. 02

(30) 优先权数据

60/828, 106 2006. 10. 04 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 04. 07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/080146 2007. 10. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02008/042883 EN 2008. 04. 10

(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·何 肯尼斯·J·哈尔福德

迈克尔·A·约翰逊

布莱恩·C·费萨尔

尤金·C·奥斯特塔格

罗伯特·D·泰勒

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郇春艳 樊卫民

(51) Int. Cl.

B32B 27/40 (2006. 01)

B32B 37/00 (2006. 01)

C09J 7/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1484582 A, 2004. 03. 24, 图 1-4, 说明书
第 11 页第 3 段至倒数第 1 段。

审查员 王扬

权利要求书2页 说明书15页 附图2页

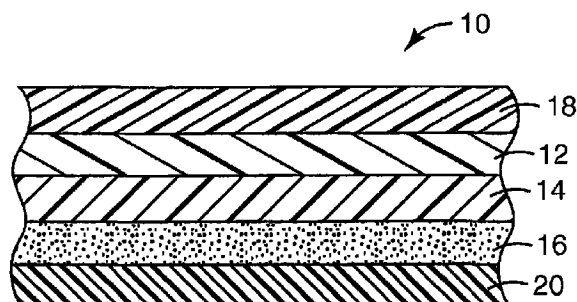
(54) 发明名称

制备多层聚氨酯保护膜的方法

(57) 摘要

一种制备多层保护膜的方法。所述方法包括：

(a) 形成包含至少部分交联的聚氨酯的 PU 层, 该至少部分交联的聚氨酯包含聚酯基聚氨酯或聚碳酸酯基聚氨酯中的至少一种; (b) 形成包含聚己内酯基热塑性聚氨酯的 TPU 层; (c) 形成包含压敏粘合剂的 PSA 层; (d) 将所述 PU 层的一个主表面粘合至所述 TPU 层的一个主表面; 以及 (e) 将所述 PSA 层粘合至所述 TPU 层的相对的主表面; 其中所述 TPU 层被夹在所述 PU 层和所述 PSA 层之间。所述多层薄膜可用于保护车体部件的涂漆表面。



1. 一种制备多层保护膜的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 形成包含至少部分交联的聚氨酯的 PU 层,该至少部分交联的聚氨酯包含聚酯基聚氨酯或聚碳酸酯基聚氨酯中的至少一种;

(b) 形成包含聚己内酯基热塑性聚氨酯的 TPU 层;

(c) 形成包含压敏粘合剂的压敏粘合剂层;

(d) 将所述 PU 层的一个主表面粘合至所述 TPU 层的一个主表面;以及

(e) 将所述压敏粘合剂层粘合至所述 TPU 层的相对的主表面;其中 TPU 层被夹在 PU 层和压敏粘合剂层之间,并且其中

步骤 (a) 或 (b) 的至少一个包括以下步骤:

(i) 形成包含至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇的聚氨酯前体材料的滚动料堆,其中该滚动料堆与第一基底和第二基底接触;

使两者间设置有聚氨酯前体材料的第一基底和第二基底通过辊隙;

在一定条件下加热所述聚氨酯前体材料,以使得它形成与第一基底和第二基底接触的 PU 层或 TPU 层;以及

任选地将第一基底或第二基底中的至少一个从 PU 层或 TPU 层移除以分别暴露 PU 层或 TPU 层的外表面;或者

步骤 (b) 包括以下步骤:

(ii) 将包含二异氰酸酯和二醇的组分引入挤出机中,从而得到熔融的热塑性聚氨酯;将所述熔融的热塑性聚氨酯通过模具挤出至第三基底上;

使至少第三基底和挤出的熔融热塑性聚氨酯通过辊隙,从而在第三基底上得到热塑性聚氨酯层;以及

使所述热塑性聚氨酯硬化;或者

步骤 (a) 包括步骤 (i),而步骤 (b) 包括步骤 (ii)。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (a) 至步骤 (e) 按顺序进行。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其中步骤 (a) 至步骤 (e) 连续进行。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (a) 还包括:

将水基聚氨酯分散体涂布至可剥离载体上。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (a) 还包括:

将溶剂基聚氨酯溶液涂布至可剥离载体上。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (b) 包括:

在高温下将聚己内酯基热塑性聚氨酯通过模具挤出以形成 TPU 层。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (a) 或步骤 (b) 中的至少一个包括步骤 (i)。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (b) 包括步骤 (ii)。

9. 根据权利要求 6 所述的方法,其中步骤 (d) 包括:

将所述 PU 层的一个主表面层合至所述 TPU 层的一个主表面,同时使所述 TPU 层的一个主表面处于比室温足够高的高温下以促进所述 PU 层和所述 TPU 层之间充分粘合。

10. 根据权利要求 6 所述的方法,其中步骤 (d) 包括:

在所述挤出后,将所述 PU 层的一个主表面层合至所述 TPU 层的一个主表面,所述 PU 层和所述 TPU 层的至少所述一个主表面处于太低而不利于所述 PU 层和所述 TPU 层之间充分

粘合的温度下 ; 以及

将所述 TPU 层的一个主表面加热至比室温足够高的高温下以促进所述层合过程中所述 PU 层和所述 TPU 层之间的充分粘合。

其中所述加热在所述层合之前或在所述层合过程中发生。

11. 根据权利要求 1 所述的方法, 还包括 :

将所述 TPU 层的相对的主表面进行电晕处理。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 还包括 :

在所述挤出后, 将所述 TPU 层的相对的主表面以可剥离的方式层合至可剥离载体幅材。

13. 根据权利要求 12 所述的方法, 还包括 :

在所述以可剥离的方式层合后, 暴露所述 TPU 层的相对的主表面 ; 以及

在所述暴露之后并且在粘合所述压敏粘合剂层之前, 对所述 TPU 层的相对的主表面进行电晕处理。

14. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述至少部分交联的聚氨酯是多元醇和至少二异氰酸酯的反应产物, 并且所述多元醇是聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或这两者的组合。

15. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中所述多元醇是脂肪族多元醇。

16. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述至少一种多异氰酸酯包含二异氰酸酯和三异氰酸酯。

17. 根据权利要求 16 所述的方法, 其中所述三异氰酸酯是脂肪族三异氰酸酯。

18. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述二异氰酸酯是脂肪族 二异氰酸酯。

19. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述二异氰酸酯包含异佛乐酮二异氰酸酯。

20. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述二异氰酸酯包含双 (4- 异氰酸根合环己基) 甲烷。

21. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述聚氨酯是脂肪族聚氨酯。

22. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述至少部分交联的聚氨酯是轻微交联的聚氨酯。

23. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述至少部分交联的聚氨酯是水基聚氨酯。

24. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述至少部分交联的聚氨酯是溶剂基聚氨酯。

25. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述 PU 层具有暴露的主表面, 所述主表面具有在浇注至可剥离载体幅材的平滑主表面上、干燥并移除所述载体幅材后而产生的外观。

26. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述压敏粘合剂在室温下是粘性的。

27. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述多层保护膜是透明的。

28. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述多层保护膜是有颜色的。

制备多层聚氨酯保护膜的方法

背景技术

[0001] 包括一个或多个聚氨酯材料层的多层薄膜是已知的。这些薄膜中的一些在如下专利中公开：美国专利 No. 6,607,831 (Ho)、5,405,675 (Sawka 等人)、5,468,532 (Ho 等人)、6,383,644 (Fuchs)，以及 PCT 国际申请 No. WO 93/24551A1 (Pears 等人)。这些薄膜中的一些已经被用于表面保护应用。例如，已经用于保护所选机动车车体部件的涂漆表面的现有薄膜产品包括由明尼苏达州圣保罗市 (St. Paul, MN) 3M 公司制造多年的商品名为 SCOTCHCAL 高效保护膜 (high performance protective film) PUL0612、PUL1212 和 PUL1212DC 的多层薄膜。这些 3M 公司薄膜产品中的每一种都包括热塑性聚酯基聚氨酯层，该层的一个主表面以压敏粘合剂 (PSA) 作为背衬而在相对的主表面上覆盖有水基聚酯基聚氨酯层或聚碳酸酯基聚氨酯层。

发明内容

[0002] 在一个方面，本发明提供了制备多层保护膜的方法，该方法包括以下步骤：

[0003] (a) 形成包含至少部分交联的聚氨酯的 PU 层，该至少部分交联的聚氨酯包含聚酯基聚氨酯或聚碳酸酯基聚氨酯的至少一种；

[0004] (b) 形成包含聚己内酯基热塑性聚氨酯的 TPU 层；

[0005] (c) 形成包含压敏粘合剂的 PSA 层；

[0006] (d) 将 PU 层的一个主表面粘合至 TPU 层的一个主表面；以及

[0007] (e) 将 PSA 层粘合至该 TPU 层的相对的主表面；其中 TPU 层被夹在 PU 层和 PSA 层之间，并且其中

[0008] 步骤 (a) 或 (b) 的至少一个包括以下步骤：

[0009] (i) 形成包含至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇的聚氨酯前体材料的滚动料堆，其中该滚动料堆与第一基底和第二基底接触；

[0010] 使两者间设置有聚氨酯前体材料的第一基底和第二基底通过辊隙；

[0011] 在一定条件下加热该聚氨酯前体材料使得它形成与第一基底和第二基底接触的 PU 层或 TPU 层；以及

[0012] 任选将第一基底或第二基底中的至少一个从 PU 层或 TPU 层移除以分别暴露 PU 层或 TPU 层的外表面；或者

[0013] 步骤 (b) 包括以下步骤：

[0014] (ii) 将包含二异氰酸酯和二醇的组分引入挤出机中，从而得到熔融的热塑性聚氨酯；

[0015] 将该熔融的热塑性聚氨酯通过模具挤出至第三基底上；

[0016] 至少使第三基底和挤出的熔融热塑性聚氨酯通过辊隙，从而在第三基底上得到热塑性聚氨酯层；以及

[0017] 将热塑性聚氨酯硬化；或者

[0018] 步骤 (a) 包括步骤 (i) 而步骤 (b) 包括步骤 (ii)。

[0019] 在一些实施例中,步骤(a)至(e)按顺序和/或连续进行。

[0020] 在一些实施例中,所述多层保护膜是透明的和/或有颜色的。在一些实施例中,该方法还包括使多层保护膜定径和成形以适形于车体部件表面。

[0021] 在一些实施例中,步骤(a)还包括:将水基聚氨酯分散体涂布至可剥离载体上。在一些实施例中,步骤(a)还包括:将溶剂基聚氨酯溶液涂布至可剥离载体上。

[0022] 在一些实施例中,步骤(b)包括:在高温下将聚己内酯基热塑性聚氨酯通过模具挤出以形成TPU层。

[0023] 在一些实施例中,步骤(a)或(b)的至少一个包括步骤(i)。在一些实施例中,步骤(b)包括步骤(ii)。

[0024] 在一些实施例中,步骤(d)包括:将PU层的一个主表面层合至TPU层的一个主表面,同时使TPU层的这一个主表面处于比室温足够高的高温下以促进PU层和TPU层之间充分粘合。

[0025] 在一些实施例中,步骤(d)包括:在所述挤出后,将PU层的一个主表面层合至TPU层的一个主表面,至少PU层和TPU层的一个主表面是处于太低而不利于该PU层和TPU层之间充分粘合的温度下;并且将TPU层的这一个主表面加热至比室温足够高的高温以促进所述层合期间PU层和TPU层之间的充分粘合,其中所述加热发生在所述层合之前或在所述层合期间。

[0026] 在一些实施例中,该方法还包括将TPU层的相对的主表面进行电晕处理。在这些实施例的一些中,该方法还包括:在所述挤出后,将TPU层的相对的主表面以可剥离的方式层合至可剥离载体幅材。在这些实施例的一些中,该方法还包括:在所述以可剥离的方式层合后,暴露TPU层的相对的主表面;并且在所述暴露后并且在所述与PSA层粘合之前将TPU层的相对的主表面进行电晕处理。

[0027] 在一些实施例中,所述至少部分交联的聚氨酯是多元醇和至少二异氰酸酯的反应产物,并且所述多元醇是聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或两者的组合。在这些实施例的一些中,所述多元醇为脂肪族多元醇。在这些实施例的一些中,所述至少一种多异氰酸酯包含二异氰酸酯和三异氰酸酯。在这些实施例的一些中,所述三异氰酸酯是脂肪族三异氰酸酯。在这些实施例的一些中,所述二异氰酸酯是脂肪族二异氰酸酯(例如,异佛乐酮二异氰酸酯和/或双(4-异氰酸根合环己基)甲烷)。在一些实施例中,所述至少部分交联的聚氨酯包含所述聚碳酸酯基聚氨酯和/或所述聚酯基聚氨酯。

[0028] 在一些实施例中,所述至少部分交联的聚氨酯是所述聚酯基聚氨酯和所述聚碳酸酯基聚氨酯的组合。在一些实施例中,所述聚氨酯是脂肪族聚氨酯。在一些实施例中,所述至少部分交联的聚氨酯是轻微交联的聚氨酯。在一些实施例中,所述至少部分交联的聚氨酯包含水基聚氨酯和/或溶剂基聚氨酯。

[0029] 在一些实施例中,所述PU层具有暴露的主表面,其具有在浇注至可剥离载体幅材的平滑主表面上、干燥并且移除载体幅材后而产生的外观。在一些实施例中,将所述TPU层的相对的主表面进行电晕处理。在一些实施例中,所述压敏粘合剂在室温下是有粘性的。

[0030] 根据本发明制备的多层保护膜可用作(例如)漆面保护膜。

[0031] 如本文所用:

[0032] 术语“多异氰酸酯”指具有至少两个异氰酸酯基的有机异氰酸酯(例如二异氰酸

酯、三异氰酸酯等) ;以及

[0033] 术语“多元醇”指具有至少两个羟基的醇(例如二醇、三醇等)。

[0034] 根据下面它们的实施例描述和权利要求,本发明的其他特征和优点将显而易见。

附图说明

[0035] 图 1 是根据本发明的示例性方法制备的一个多层薄膜的横截面示意图。

[0036] 图 2 是与本发明方法的步骤(i)相对应的示例性的反应性涂层工艺的示意图;以及

[0037] 图 3 是与本发明方法的步骤(ii)相对应的示例性的反应性挤出工艺的示意图。

具体实施方式

[0038] 虽然本发明在这里是以具体的实施例来进行描述,但对本领域技术人员来说显而易见的是,在不脱离本发明的精神的情况下可作出各种修改、重排和取代形式。

[0039] 根据本发明制备的多层保护膜包括第一层或 PU 层、第二层或 TPU 层和 PSA 层。聚氨酯包含至少一种聚酯基聚氨酯或聚碳酸酯基聚氨酯(例如,聚酯基聚氨酯或聚碳酸酯基聚氨酯的组合)。

[0040] 现在参见图 1,根据本发明原理制备的示例性多层薄膜 10 包括至少第一层或 PU 层 12、第二层或 TPU 层 14 和第三层或 PSA 层 16。可以以可剥离的方式粘合任选的可剥离载体幅材或衬片 18 以便保护 PU 层 12 的表面。通常期望薄膜 10 还包括另一以可剥离的方式粘合的隔离衬片 20,以便保护 PSA 层 16。

[0041] 在一些实施例中,PU 层由溶剂基聚氨酯或水基聚氨酯组成,主要由溶剂基聚氨酯或水基聚氨酯组成,或至少包含溶剂基聚氨酯或水基聚氨酯。水基聚氨酯可以由水基聚氨酯分散体(即 PUD)制备。溶剂基聚氨酯可以由溶剂基聚氨酯溶液(即 PUS)制备。在一些情况下,期望使用 PUD,因为挥发性溶剂的消除通常与用 PUS 相关。

[0042] 在一些实施例中,PU 层由通过使包含至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇的层聚合而直接形成的聚氨酯层(即 RPU)组成,主要由其组成或至少包含该层。这样的层可以(例如)通过下文中描述的方法(i)或方法(ii)形成。在一些情况下,期望使用 RPU,因为挥发性溶剂和能量的消除需要使 PUD 和 PUS 干燥。

[0043] TPU 层由聚己内酯基 TPU(即热塑性聚氨酯)组成,主要由其组成或至少包含该化合物。

[0044] PSA 层包含压敏粘合剂,并且优选为在室温下有粘性的压敏粘合剂。将 PU 层粘合至 TPU 层的一个主表面并且将 PSA 层粘合至 TPU 层的相对的主表面,使得 TPU 层被夹在 PU 层和 PSA 层之间。

[0045] 步骤(i)和(ii)涉及至少一种多元醇和至少一种多元醇的反应。可用的多元醇包含(例如)聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇以及它们的组合。

[0046] 合适的多元醇的实例包括可以商品名 DESMOPHEN 从宾夕法尼亚州匹兹堡市(Pittsburgh, PA)的 Bayer 公司商购获得的材料。多元醇可以是聚酯多元醇(例如 DESMOPHEN 631A、650A、651A、670A、680、110 和 1150)、聚醚多元醇(例如 DESMOPHEN 550U、1600U、1900U 和 1950U)、或丙烯酸树脂多元醇(例如 DEMOPHEN A160SN、A575 和

A450BA/A)、聚己酸内酯多元醇例如可以商品名 TONE 得自密歇根州米德兰市的陶氏化学公司 (Dow Chemical Co. (Midland MI)) 的那些己内酯多元醇 (例如 TONE 200、201、230、2221、2224、301、305 和 310) 或以商品名 CAPA 得自英国柴郡沃灵顿 (Warrington, Cheshire, United Kingdom) 的 Solvay 公司的那些己内酯多元醇 (例如 CAPA 2043、2054、2100、2121、2200、2201、2200A、2200D、2100A、3031、3091 和 3051)、聚碳酸酯多元醇 (例如可以商品名 PC-1122、PC-1167 和 PC-1733 得自马萨诸塞州波士顿市 (Boston, MA) 的 PicassianPolymers 或以商品名 DESMOPHEN 2020E 得自 Bayer 公司的那些聚碳酸酯多元醇), 以及它们的组合。反应性 (例如 -OH) 官能度的程度 (例如双官能的) 的选择通常将根据所得聚氨酯的所需交联程度来选择。

[0047] 合适的多异氰酸酯的实例包括: 芳族二异氰酸酯 (例如 2,6- 甲苯二异氰酸酯、2,5- 甲苯二异氰酸酯、2,4- 甲苯二异氰酸酯、间- 亚苯基二异氰酸酯、对- 亚苯基二异氰酸酯、亚甲基双 (邻- 氯苯基二异氰酸酯)、亚甲基二亚苯基-4,4' - 二异氰酸酯、聚碳化二亚胺改性的亚甲基二亚苯基二异氰酸酯、(4,4' - 二异氰酸根合-3,3',5,5' - 四乙基) 二苯甲烷、4,4- 二异氰酸根合-3,3' - 二甲氧基联苯 (邻- 二甲氧基苯胺二异氰酸酯)、5- 氯-2,4- 甲苯二异氰酸酯和 1- 氯甲基-2,4- 二异氰酸根合苯、芳族- 脂族二异氰酸酯 (例如间- 苯二甲基二异氰酸酯和四甲基- 间- 苯二甲基二异氰酸酯)、脂族二异氰酸酯 (例如 1,4- 二异氰酸根合丁烷、1,6- 二异氰酸根合己烷、1,12- 二异氰酸根合十二烷和 2- 甲基-1,5- 二异氰酸根合戊烷)、脂环族二异氰酸酯 (例如亚甲基二环亚己基-4,4' - 二异氰酸酯、3- 二异氰酸根合甲基-3,5,5- 三甲基环己基异氰酸酯 (异佛乐酮二异氰酸酯) 2,2,4- 三甲基己基二异氰酸酯和环亚己基-1,4- 二异氰酸酯)、由两个异氰酸酯基官能团封端的聚合化合物或低聚化合物 (如聚氧化烯、聚酯、聚丁二烯等) (例如甲苯-2,4- 二异氰酸酯- 封端的聚氧化丙烯二醇的二氨基甲酸酯)、可以商品名 MONDUR 或 DESMODUR (例如 DESMODUR XP7100 和 DESMODUR 3300) 从宾西法尼亚州匹兹堡市 (Pittsburgh, PA) 的 Bayer 公司商购获得的多异氰酸酯, 以及它们的组合。

[0048] 如果需要交联 (例如, 就 PU 层而言), 则将反应性组分中的一种或多种三异氰酸酯与至少一种二异氰酸酯的组合用于制备 PU 层, 但并非必须如此。

[0049] 如果基本上不需要交联 (例如就 TPU 层而言), 则通常选择多异氰酸酯和多元醇以使得它们是双官能的 (即二异氰酸酯或二醇), 但是在某些情况下少量的交联是可容许的。

[0050] 一般来讲, 选择多异氰酸酯比多元醇的量为约化学计量当量, 但是可以采用其他比率 (例如具有过量的多异氰酸酯或过量的多元醇)。本领域的技术人员将认识到, 在与多元醇反应后所存在的任何过量的异氰酸酯通常将会与具有活性氢的物质 (例如外水分、醇、胺等) 反应。

[0051] 可以将催化剂用于促进多元醇和多异氰酸酯之间的反应。聚氨酯催化剂是本领域熟知的并且包括 (例如) 锡催化剂 (例如二丁基二月桂酸锡)。

[0052] 至少在一些情况下, 期望在构建本发明的多层薄膜中使用 (例如排他性地使用) 至少一些脂肪族材料, 例如脂肪族水基聚氨酯、脂肪族聚己内酯基热塑性聚氨酯或其组合。例如, 在制备聚氨酯中, 可以使用脂肪族多元醇、脂肪族二异氰酸酯和脂肪族三异氰酸酯中的一种或其组合。

[0053] 至少在一些情况下, 对于本发明的多层薄膜, 期望使用为轻微交联的聚氨酯但非

热固性聚氨酯的聚氨酯。如本文所用,“轻微交联的聚氨酯”是这样一种聚氨酯:如果被加热至足够高的温度,其可能会显示出至少足够的熔融或至少足够的软化,如果该聚氨酯层被层合至热塑性聚氨酯层,则会形成足够强而能通过“速拉粘附力测试”的键。相比之下,如本文所用,“热固性聚氨酯”是这样一种聚氨酯:其被非常强的交联以至于即使加热它也不会显示出足够量的熔融或软化。也就是说,热固性聚氨酯通常将熔固而不是熔融或软化,并且如果该热固性聚氨酯层被层合至热塑性聚氨酯层,即使在层合之前加热该热塑性聚氨酯,也应该不会形成足够强而能通过“速拉粘附力测试”的键。

[0054] 如果 PSA 层由在室温(即约 75° F(22-24°C))下有粘性的压敏粘合剂组成、主要由其组成或至少包含这种粘合剂,则多层薄膜可以更容易地被施加。

[0055] 对于漆面保护应用,多层薄膜通常是透明或半透明的。对于其他表面保护应用或增强应用,多层薄膜可以根据需要为透明的、半透明的或甚至是不透明的。对于一些应用,可能会期望多层薄膜是有颜色的。多层薄膜可以(例如)通过在一个或多个它的层中包含颜料或其他染色剂来着色。

[0056] 如果用作漆面保护膜,在施加薄膜之前,通常期望本发明的多层薄膜被定径和成形以适形于待保护的表面。预先定径和成形的本发明多层薄膜片期望在商业上用于保护交通工具的各种车体部件的涂漆表面,例如机动车、飞机、水运工具、摩托雪橇、卡车或火车汽车,尤其是那些暴露于像横飞的碎料这样的危险(例如焦油、沙、石头和/或昆虫)的车体部分(例如前车盖的前缘和其他重要表面和/或车门槛板)。

[0057] 制备方法

[0058] 制备根据本发明的多层保护膜的方法包括:(a)形成第一层或 PU 层;(b)形成第二层或 TPU 层;(c)形成 PSA 层;(d)将 PUD 层的一个主表面粘合至 TPU 层的一个主表面;以及(e)将 PSA 层粘合(例如通过电晕处理和通过加热层合、涂布或施加压敏粘合剂以便粘附)至 TPU 层的相对的主表面,使 TPU 层被夹在 PU 层和 PSA 层之间。步骤(a)或(b)中的至少一个包括步骤(i),步骤(b)包括步骤(ii),或者步骤(a)包括步骤(i)而步骤(b)包括步骤(ii)。

[0059] PU 层可以由用水基聚氨酯分散体(即 PUD)制成的聚氨酯或用溶剂基聚氨酯溶液制成的聚氨酯组成,主要由其组成或至少包含该聚氨酯。聚氨酯可以是聚酯基聚氨酯、聚碳酸酯基聚氨酯或两者的组合。TPU 层由聚己内酯基 TPU(即热塑性聚氨酯)组成,主要由其组成或至少包含该化合物。PSA 层包含压敏粘合剂,并且优选为在室温下至少一定程度地有粘性的压敏粘合剂。

[0060] 在本发明方法的实践中,PU 层可以利用常规操作,例如,通过将含水分散体或溶剂溶液混合物浇注或涂布至可剥离载体幅材或衬片而形成。本领域的技术人员能够用已知技术将本发明的含水分散体或溶剂溶液混合物浇注或涂布至可剥离载体幅材上。合适载体可包括可涂布或印刷有将能够从聚氨酯组合物剥离的组合物的薄膜,例如双轴取向的聚酯和纸张。这种涂层包括由聚丙烯酸酯、硅氧烷和含氟化合物形成的那些。可以用本领域技术人员已知的常规设备(例如刮刀式涂胶机、辊涂布机、逆转辊涂布机、切口棒涂布机、帘式涂布机、轮转凹版涂布机(roto-gravure coater)、旋转印刷机等)将含水分散体或溶剂溶液混合物涂布至载体幅材上。可以调节含水混合物或溶剂混合物的粘度以适应所使用的涂布机类型。然后(例如)通过干燥来移除涂布的混合物中的水或溶剂。

[0061] PU 层可以（例如）通过将含水 PUD（即聚氨酯分散体）或溶剂型 PUS（即聚氨酯溶液）浇注或涂布至具有平滑表面的可剥离载体幅材或衬片（例如聚酯载体幅材）来形成。通过使用这种具有向其上施加含水 PUD 或溶剂型 PUS 的平滑表面的载体幅材或衬片，所得 PU 层可显示具有暴露的主表面，其具有在浇注至可剥离载体幅材或衬片的平滑主表面上、干燥或固化并移除该载体幅材后而产生的外观。相比之下，如果 PU 层（例如）通过将其浇注或涂布至 TPU 层的一个主表面来风干或固化，则 PU 层的暴露的主表面应该不会显示具有同样平滑的外观。

[0062] TPU 层可以通过将聚己内酯基 TPU（即热塑性聚氨酯）在高温下通过挤出模具挤出而形成。TPU 层也可以通过将聚己内酯基 TPU 浇注或模制（例如注模）成期望形状而形成。

[0063] PU 和 TPU 层可以（例如）通过高温和高压下使层层合来粘合在一起。例如，在压力下 PU 层的一个主表面可以冷层合至挤出的 TPU 层的一个主表面，但是至少 TPU 层的这一个主表面或者 TPU 层和 PU 层两者都处于足够高而能促进 PU 层和 TPU 层之间充分粘合的高温下。如本文所用，“冷层合”指层在大约室温或环境温度的环境中于两个辊隙表面之间层合在一起（也就是说，在层合工艺过程中没有将层保持在有意的加热环境中）。辊隙表面可以是两个压料辊、静止的辊隙表面（例如平坦或弯曲的平板的低摩擦表面）和压料辊，或两个静止的辊隙表面。层合工艺甚至可以在低于环境温度环境中进行（也就是说，在层合工艺过程中有意地将层冷却）。例如，将辊隙表面中的一个或这两者都冷却至低于环境的温度，以便使聚氨酯层的暴露的主表面（即辊隙表面接触的主表面）冷却。这种受冷却的表面的使用可以消除或者至少能帮助减小由层合工艺引起的层的翘曲。同时，在聚氨酯层之间的界面处接触的主表面仍然处于高温下足够长的时间以通过辊隙表面所施加的层合压力来充分地粘合在一起。这样的冷层合可以通过将新挤出的 TPU 层直接层合至预成形的 PU 层来实现，但是需使 TPU 材料从挤出工艺就一直保持足够热。通常还是将 PU 层以可剥离的方式粘合至载体幅材或衬片，以提供另外的结构强度。

[0064] 作为选择，也可以通过采用热层合工艺来将 PU 层的一个主表面粘合至挤出的 TPU 层的一个主表面。关于该工艺，PU 层和 TPU 层两者的起始温度是大约室温或者至少为太低而不能促进 PU 层和 TPU 层之间充分粘合的温度。然后，将至少 TPU 层的一个主表面、至少 PU 层的一个主表面或 PU 层和 TPU 层两者的一个主表面加热至比室温足够高的温度，以在层合压力下促进 PU 层和 TPU 层之间充分粘合。关于热层合工艺，在施加层合压力之前或在这过程中将层加热。如果使用热层合工艺，通常在 TPU 层被挤出之后直接将该 TPU 层的主表面以可剥离的方式层合至容易剥离的载体幅材或衬片（例如聚酯载体幅材），以便提供给刚挤出的 TPU 层另外的结构支撑物。

[0065] 采用冷层合工艺或热层合工艺，用于使层粘合在一起的合格的最小温度或压力包括至少约 200° F (93°C) 的温度和至少约 15lb/in² 或 psi (10.3N/cm²) 的压力。

[0066] 为了促进或至少改善 TPU 层和 PSA 层之间的粘合，期望将待粘合至 PSA 层的挤出的 TPU 层的主表面进行电晕处理（例如，空气或 N₂₂ 电晕处理）和热层合。为了实现上述操作，暴露不与 PU 层接触的 TPU 层主表面并随后将其进行电晕处理。如果使用热层合工艺（也就是说，将 TPU 层挤出至可剥离的载体幅材或衬片上），则必须首先将载体幅材或衬片从 TPU 层剥落。

[0067] 如上述讨论的,步骤(a)或(b)的至少一个包括步骤(i),步骤(b)包括步骤(ii),或者步骤(a)包括步骤(i)而步骤(b)包括步骤(ii)。

[0068] 步骤(i)包括:形成包含至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇的聚氨酯前体材料的滚动料堆,其中该滚动料堆与第一基底和第二基底接触;使两者间设置有聚氨酯前体材料的第一基底和第二基底通过辊隙;在一定条件下加热聚氨酯前体材料使得它形成与第一基底和第二基底接触的PU层;以及任选将第一基底或第二基底的至少一个从PU层移除以暴露PU层的外表面。

[0069] 步骤(i)的示例性工艺200在图2中显示。现在参见图2,将反应性组分203进料进静态搅拌器210中。然后送料混合的组分以形成滚动料堆215,该滚动料堆设置在从进料辊223、224退绕的第一基底和第二基底221、222的前面并且在这两基底之间。当第一基底和第二基底221、222前进通过由第一台板240和切口棒235形成的辊隙230时,夹带的气泡217基本上或完全被移除而得到层250,在通过任选的绝缘隔障260后,该层与促进反应组分聚合的可选的加热台板265接触,以形成设置在第一基底和第二基底221、222之间的层270。就这一点而言,将认识到虽然在图2中示出了加热台板,但可以使用包括(例如)红外线灯、烘箱、微波辐射和加热台板在内的任何加热装置。层270相当于PU层或TPU层,这取决于交联程度(例如,由于添加了平均官能度大于2的多异氰酸酯)。

[0070] 在一些实施例(例如其中至少第一基底是隔离衬片的那些实施例)中,随后移除第一基底221以暴露层270的表面,该表面可能会层合另外的层或其上会形成后续的层。

[0071] 有利的是,通过使用上述涂层工艺,一般来讲可以制备在相当大的区域(例如,大于1平方米)内基本上无孔(也就是说,没有人肉眼容易看到的气泡或气孔涂层缺陷)的带涂层的材料层。

[0072] 一般来讲,夹带空气的移除效率将随所使用的材料和条件而不同,但是通常20密耳(0.51mm)或更小(例如,小于或等于15密耳(0.38mm)、10密耳(0.25mm)、8密耳(0.20mm)或者甚至小于或等于5密耳(0.17))的间隙是有效的。间隙可以由包括(例如)压料辊、棒、台板、刀边缘或其组合在内的任何合适的装置产生。也可以使用多个辊隙(例如减小间隙的辊隙)。

[0073] 反应组分(例如多元醇和多异氰酸酯)通常应该以足够的比率进料,使得滚动料堆不会被用光。

[0074] 一般来讲,第一隔离基底和第二隔离基底应该具有相同的移动速度,但并非必须如此。在一些实施例中,第一基底和/或第二基底可以是连续带的形式。在一些实施例中,第一基底和第二基底可以包括(例如)模具或防粘衬片。

[0075] 合适的隔离衬片的实例包括:纸张、聚合物薄膜(例如聚酯、聚乙烯或聚丙烯)或其他聚合物薄膜材料。隔离衬片可以用某材料涂布以减小隔离衬片与粘合剂层之间的附着量。这样的涂层可包括(例如)硅氧烷或含氟化合物材料。任何市售的隔离衬片都可用于本发明。

[0076] 如果需要,第一基底和/或第二基底可包括隔离衬片、PU层、TPU层、PSA层或其组合。例如,在一个示例性实施例中,第二基底222可包括其上具有TPU层的隔离衬片,其中步骤(i)会使TPU层上形成PU层。在另一个示例性实施例中,第二基底222可包括其上具有PSA层的隔离衬片,其中步骤(i)会使PSA层上形成TPU层。然而在另一个示例性实施

例中,第二基底 222 可包括其上具有 PSA 的隔离衬片以及 PSA 层上的与该隔离衬片相对的 TPU 层。

[0077] 如果用方法 (i) 制备 PU 层,则至少一种多异氰酸酯和 / 或至少一种多元醇通常应该具有大于 2 的平均反应性官能度 (例如 -NCO 或 -OH 官能度),但并非必须如此 (例如,如果将少量三官能胺或氨基醇与多元醇一起使用)。

[0078] 如果用方法 (i) 制备 TPU 层,则多异氰酸酯和多元醇通常应该具有两个或更少的平均反应性官能度 (例如 -NCO 或 -OH 官能度),但并非必须如此 (例如,如果少量的交联是可接受的)。

[0079] 步骤 (ii) 包括:将包含二异氰酸酯和二醇的组分引入挤出机中,从而得到熔融的热塑性聚氨酯;将该熔融的热塑性聚氨酯通过模具挤出至第三基底上;至少使第三基底和挤出的熔融热塑性聚氨酯通过辊隙,从而在第三基底上得到热塑性聚氨酯层;以及使热塑性聚氨酯硬化。挤出的熔融聚氨酯的硬化可以与形成聚氨酯层同时发生或者在形成聚氨酯层之后发生。

[0080] 通常,将多异氰酸酯和多元醇同时引入挤出机孔中,但是,也可以将它们按顺序引入。当多异氰酸酯和多元醇移动穿过挤出机时 (通常伴随有加热),它们相互反应而形成热塑性聚氨酯 (TPU),其通过熔体模具挤出而形成 TPU 层。在一些情况下,在挤出后发生另外的聚合反应。将热塑性聚氨酯从熔体模具 330 挤出至基底上而形成 TPU 层。现在参见示出了步骤 (ii) 的示例性工艺 300 的图 3,将熔融的热塑性聚氨酯 303 挤出至由辊 320、322 形成的辊隙 310 处的基底 305 上。

[0081] 一般来讲,将熔体模具保持在高于聚合物熔点的温度下 (例如,至少高于熔点 20°C)。

[0082] 如果需要,基底可以包括隔离衬片、PU 层、PSA 层或其组合。例如,在一个示例性的实施例中,基底 305 可包括其上具有 PU 层的隔离衬片,其中步骤 (ii) 会使 PU 层上形成 TPU 层。在另一个示例性的实施例中,基底 305 可以包括其上具有 PSA 层的隔离衬片,其中步骤 (ii) 会使 TPU 层上形成 PSA 层。

[0083] 如果步骤 (i) 或步骤 (ii) 中使用的原材料是固体或半固体,则在处理 (例如混合或泵送) 之前,可以将它们加热至流体状态。

[0084] 另外的有关多层聚氨酯薄膜和制备及使用它们的方法的详细描述可以 (例如) 在于 2006 年 4 月 26 日提交的 PCT 专利申请 US2006/015699 (Ho 等人) 中找到,据此将其公开内容以引用方式全文并入本文中。

[0085] 实例

[0086] 测试方法

[0087] 速拉粘附力测试法

[0088] 该测试法提供对薄膜构造在暴露于多种条件后仍然保持在一起的好坏情况的指示。将涂布有压敏粘合剂的聚氨酯构造样品粘附至涂漆面板并使其在室温下老化 24 小时。采用下面列出的测试条件的每种来使分开的面板老化:

[0089] ● 水浸渍 (10D-WI):将面板浸入 40°C 的水浴中 10 天;

[0090] ● 云雾室 (7D-100/100):将面板以约 30 度的角在支架上老化并将其在 38°C 下于 100% 相对湿度的室中暴露 7 天;

[0091] ● 盐水喷雾 (7D-SS) :将面板以约 60 度的角设置在支架上并将其在 35℃ 下于采用 5 重量%氯化钠溶液的盐水云雾室中暴露 7 天 ;以及

[0092] ● 热老化 (7D-80C) :将面板设置在设定为 80℃ 的烘箱中的支架上 7 天。

[0093] 在老化后,如果需要的话将测试面板干燥,然后将其在室温 (约 22℃ □) 下适应 24 小时。随后将该构造与剃刀刀片进行交叉影线以形成约 20 个平方 (每个测得约 1mm 乘 1mm) 的网格。利用稳固的手指压力将 610 带材 (可得自明尼苏达州圣保罗市的 3M 公司 (St. Paul, MN)) 粘附至交叉影线区域上,然后通过迅速拉引将该带材拉断。将样品列为通过 (Pass) (在移除带材后没有观察到任意平方的薄膜被剥离或薄膜起泡) 或不及格 (Fail) (至少一平方的薄膜与带材一同被移除或者在干燥后观察到起泡)。

[0094] 还要测量薄膜在老化前和老化后的颜色变化。采用来自新泽西州劳伦斯维尔市 (Lawrenceville, NJ) 的 Data Color International 公司的 CHROMA SENSOR CS-5 装置,根据在 ASTM D2244-05 “Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates” (“仪器测量颜色坐标的颜色公差及颜色差值的计算标准操作”) 中详述的标准工序测量薄膜的颜色变化。 $\delta E(\Delta E)$ 表示在不同的环境中老化前和老化后薄膜的总颜色变化。 $\delta YI((\Delta YI)$ 表示在不同的环境中老化前和老化后薄膜的黄度指数变化。

[0095] 碎石试验 (Gravel Test)

[0096] 根据 ASTM D3170-03 “Standard Test Method for Chipping Resistance of Coatings” (“涂层破碎抗阻的标准检验方法”) 进行碎石试验。将 4 英寸乘 4 英寸的正方形薄膜样品施加至带有透明涂层的钢面板上,该面板涂布有白色透明涂层 / 底层油漆体系。随后将该带有薄膜的面板在 -30℃ 下适应至少 3 小时。将面板竖直安装并暴露于压力为 60psi (0.4MPa) 的 780gram 碎石的冲击力。然后将带有薄膜的面板在盐水喷雾环境中老化 7 天用于腐蚀试验。

[0097] 样品中使用的材料

[0098]

缩写	说明
U933	可以商品名 U933 得自北卡罗来纳州夏洛特市 (Charlotte, NC) Alberdingk Boley 公司的水基、聚碳酸酯基聚氨酯分散体
AMP-95	可以商品名 AMP-95 得自伊利诺斯州布法罗格罗夫的 (Buffalo Grove, IL) Angus Chemical 公司的氨基甲基丙醇 pH 调节剂 (Buffalo Grove, IL)
DABCO T-12	可以商品名 DABCO T-12 得自美国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)) 的二丁基二月桂酸锡

DESMODUR N3300	可以商品名 DESMODUR N3300 得自美国宾西法尼亚州匹兹堡 (Pittsburgh, PA) 的 Bayer, Inc., Material Science, LLC 的脂肪族异氰酸酯
DESMODUR W	可以商品名 DESMODUR W 得自美国宾西法尼亚州匹兹堡 (Pittsburgh, PA) 的 Bayer Material Science, LLC 的二环己基甲烷二异氰酸酯
K-FLEX 188	可以商品名 K-FLEX 188 得自美国康涅狄格州诺沃克 (Norwalk, CT) 的金氏工业公司 (King Industries, Inc.) 的聚酯多元醇
NEOCRYL CX100	可以商品名 NEOCRYL CX100 得自荷兰 Waalwijk 市 (Waalwijk, The Netherlands) DSM 公司的氮丙啶交联剂
POLY BD R20LM	可以商品名 POLY BD R20LM 得自宾西法尼亚州爱克斯顿市萨特莫公司 (Sartomer Co. (Exton, PA)) 的低分子量的羟基封端的聚丁二烯 (Exton, PA)
TECOFLEX CLA 93A-V	可以商品名 TECOFLEX CLA 93A-V 得自俄亥俄州克利夫兰市的诺誉公司 (Noveon, Inc. (Cleveland OH)) 的热塑性己内酯基聚氨酯
TINUVIN 123	可以商品名 TINUVIN 123 得自 Ciba Specialty Chemicals 公司 (Tarrytown, NY) 的基于氨基醚官能团 (aminoether functionality) 的受阻胺光稳定剂 (Tarrytown, NY)
TINUVIN 292	可以商品名 TINUVIN 292 得自 Ciba Specialty Chemicals 公司的液体受阻胺光稳定剂
TINUVIN 1130	可以商品名 TINUVIN1130 得自 Ciba Specialty Chemicals 公司的羟基苯基苯并三唑型紫外线吸收剂
TONE 2221	可以商品名 TONE 2221 得自美国密歇根州米德兰市 (Midland MI) Dow Chemical 公司的直链聚己酸内酯多元醇, 其数均分子量为 2000, 官能度为 2, 羟基数 (mg KOH/g) 为 56.1 并且羟基当量重量为 1000g/ 当量
TONE 2241	可以商品名 TONE 2241 得自 Dow Chemical 公司的直链聚己酸内酯多元醇, 其数均分子量为 1000, 官能度为 2, 羟基数 (mg KOH/g) 为 112.2 并且羟基当量重量为 500g/ 当量

TRITON GR-7M	可以商品名 TRITON GR-7M 得自 Dow Chemical 公司的磺基琥珀酸酯型阴离子表面活性剂
TYZOR DC	可以商品名 TYZOR DC 得自美国特拉华州威尔明顿市 E. I. 杜邦·德内穆尔公司 (E. I. duPont de Nemours & Co., Inc.) 的双(乙基乙酰乙酸根合)二异丙氧基钛 (Wilmington, DE)

[0099] 1,4-丁二醇可(例如)从新泽西州韦恩镇的国际特品公司(International Specialty Products)商购获得的。丁基卡必醇可从(例如)美国田纳西州金斯波特市(Kingsport, TN)的伊士曼化学公司(Eastman Chemical Co.)商购获得。(Kingsport, TN). 2-乙基己基 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯(一种紫外光吸收剂)(例如)可从威斯康星州密尔沃基的奥尔德里奇化学公司(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)商购获得。(Milwaukee, WI).

[0100] 实例 1

[0101] 将两部分的聚氨酯组合物通过 25mm 共旋转双螺杆挤出机(得自 Berstorff USA(Florence, KY)的 Berstorff 型 ZE25 双螺杆挤出机)反应性挤出来制备聚氨酯薄膜。该挤出机具有 10 个独立受热的圆筒区。将在双螺杆挤出机输出端处的熔体泵用于将熔体进料至 25.4cm(10 英寸)宽的衣架式模具(可得自 Extrusion Dies 公司(Chippewa Falls, WI))中。该模具具有 1.27mm(0.050 英寸)的带有可调式凸缘的模具开口。挤出工艺条件在表 1(下面)中记录。

[0102] 表 1

[0103]

工艺条件	设置值
挤出机每分钟转数 (rpm)	75
挤出机安培数 (amps)	10
第 2 区 (°C)	160
第 3 区 (°C)	165
第 4 区 (°C)	170
第 5 区 (°C)	170
第 6 区 (°C)	180
第 7 区 (°C)	180
第 8 区 (°C)	180

第 9 区 (°C)	180
第 10 区 (°C)	180
模头区 (°C)	185
熔融温度 (°C)	97
颈管 (°C)	185
干式加热器 (°C)	185
冷却辊 (°C)	16
熔体泵每分钟转数 (rpm)	21
熔体泵输入压力 (psi)	30
熔体泵输出压 (psi)	470

[0104] 将表 2(下面)中记录的组合物的一部分 A(多元醇混合物)和一部分 B(异氰酸酯)同时进料进第 2 区。将部分 A 在电加热容器中加热至约 55°C 并用齿轮泵(可得自 Zenith Pumps, Monroe, NC)将其以 67.83 克/分钟的速率进料至挤出机中,并且用活塞泵(可得自 Gilson 公司(Middleton, WI)的 Gilson 100SC HPLC 活塞泵)将部分 B 以 45.68 克/分钟的速率进料至挤出机中。

[0105] 表 2

部分 A 多元醇制剂		
	实例 1	实例 2
TONE 2221 多元醇	3703.7	1240.6
TONE 2241 多元醇	0	2394.9
1,4-丁二醇	704.4	772.6
2-乙基己基 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯	45.4	45.4
Tinuvin-292	45.4	45.4
TONE 2221 中 10 重量%的 DABCO T-12	45.4	45.4

[0107] 将来自模具的挤出物作为标称厚度为 0.15mm(6 密耳)的薄膜浇注至透明涂层薄膜上,该透明涂层薄膜被设置在以约 1.5 米/分钟(5 英尺/分钟)的卷绕速度移动的带有可剥离涂层的聚酯载体幅材上。

[0108] 通过混合 83.78 克 U933 分散体和抗氧化剂分散体来从含水聚氨酯涂层分散体制备透明涂层薄膜。分散体通过这样制备:将 0.03 克 AMP-95、0.19 克 Triton GR-7M、8.47 克丁基卡必醇、1.08 克 2-乙基己基 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯和 0.45 克 TINUVIN 123

混合并用去离子水稀释以使粘度保持在 70 厘泊 (70mPa-sec) 和 180 厘泊 (180mPa-sec) 之间。在涂布之前,在搅拌下加入 1.30 重量%的交联剂(去离子水中 50 重量%的固体 NEOCRYL-100)。将分散体以约 50 微米的厚度涂布至未处理过的聚酯载体幅材上。将被涂布的分散体在分开的烘箱中干燥并按顺序固化,各自为约 0.5 分钟。对于第一烘箱、第二烘箱和第三烘箱,烘箱温度分别被设置为 121°C、149°C 和 163°C。所得的透明薄膜的厚度为约 11-12 微米。

[0109] 在该层合制品冷却后,将挤出的聚氨酯薄膜的暴露面在 2 千瓦下进行电晕处理,并用设置为 121°C (250° F) 的热将其通过加热层合至纸隔离衬片上的丙烯酸类压敏粘合剂以形成聚氨酯构造。移除聚酯载体并测试该聚氨酯构造的环境老化,之后进行速拉粘附力测试和碎石试验。结果总结在表 3 中。

[0110] 比较例 C1

[0111] 比较例 C1 是根据于 2005 年 4 月 26 日提交的 PCT 专利申请 No. US2006/015699 (Ho 等人) 中的实例 1 制备的多层薄膜。

[0112] 表 3

[0113]

速拉粘附力测试						
	实例 1			比较例 C1		
测试条件	粘附力 通过/失败	ΔE	ΔYI	粘附力通过/失败	ΔE	ΔYI
10 D- WI	通过	0.26	0.46	通过	0.28	0.5
7D100/100	通过	0.18	0.16	通过	0.15	-0.08
7D - SS	通过	0.21	-0.63	通过	0.17	-0.05
7 D - 80C	通过	0.72	1.12	通过	0.62	1.05
碎石试验						
	实例 1			比较例 C1		
	通过	无锈或穿孔		通过	无锈或穿孔	

[0114] 实例 2

[0115] 根据实例 1 中概述的工艺制备聚氨酯薄膜,不同的是使用用于实例 2 的组合物,并且将部分 A 以 68.70 克 / 分钟的流速进料至挤出机中并将部分 B 以 44.70 克 / 分钟的流速进料至挤出机中。将挤出物以 0.15mm(6 密耳) 的厚度浇注至设置在聚酯载体上的透明涂层薄膜上以形成聚氨酯构造。所使用的带有透明涂层的衬片根据美国专利 6,607,831 (Ho 等人) 的实例 1 中的工艺制备。

[0116] 实例 3

[0117] 通过将 6 克 DESMODUR N3300 与 7.6 克 K-FLEX 188 多元醇和 2 滴二丁基二月桂酸锡混合来制备 2- 部分的聚氨酯组合物。所有量都按重量份计。将两个基底布置在开槽刀 (slotted knife) 和台板之间,这两个基底之间有约 0.15mm(6 密耳) 的间隙。将组合物进料于基底之间以刚好在开槽刀前面形成滚动料堆。通过刀将基底顺维抽出,在基底之间形成薄膜涂层。涂层厚度是约 127 微米 (5 密耳)。底部基底是由 TECOFLEX CLA 93A-V 制备

的 0.30mm(12 密耳)厚的热塑性聚氨酯薄片。底部基底还涂布有受带硅氧烷涂层的隔离衬片保护的压敏粘合剂。顶部基底是带可剥离的硅氧烷涂层的聚酯薄膜。允许涂层在室温下于平坦表面上聚合若干天以形成适用于漆面保护膜的聚氨酯构造。

[0118] 实例 4-9

[0119] 通过将 92.35 份的 U933、4.44 份的聚氮丙啶溶液(50 份去离子水中的 50 份 NEOCRYL CX100)和 3.21 份的抗氧化剂乳剂(1.62 份水、0.49 份 TINUVIN 292、0.83 份 TINUVIN 1130、0.18 份 TRITON GR-7M、0.09 份的 AMP-95)混合来制备透明涂层分散体。用切口棒涂布机将分散体涂布至带平滑的硅氧烷涂层的 50.8 微米(2 密耳)厚的聚酯薄膜上,薄膜和棒涂布机之间的间隙设定为 152.4 μm (6 密耳)。将涂布机速度设置为 1.52mpm(5 英尺/分钟),将薄膜在烘箱温度被设置为 79.4°C/140.6°C/198.9°C(175°F/285°F/390°F)的有 3 个区的烘箱(3-zone oven)中干燥和固化,以形成厚度约 25.4 微米(1 密耳)的聚氨酯薄膜。每个烘箱区为约 3.66m(12 英尺)长。所得薄膜(薄膜 A)在隔离衬片上具有交联的聚氨酯 PU 层。

[0120] 通过将反应性组分 K-FLEX 188、POLY BD R20LM、DESMODURW 和锡催化剂混合来制备具有表 4 中记录的制剂的两部分的聚氨酯组合物。随后根据实例 3 的工艺以约 5 密耳(130 微米)的厚度涂布该组合物,不同的是底部基底是带有可剥离的硅氧烷涂层的聚酯薄膜。允许涂层在室温下于平坦表面上聚合若干天以形成适用于漆面保护膜的聚氨酯保护层。然后将顶部的带有可剥离硅氧烷涂层的聚酯薄膜从聚氨酯表面移除。所得薄膜(薄膜 B4-B9)在隔离衬片上具有热塑性聚氨酯 TPU 层。

[0121] 表 4

热塑性薄膜组合物				
实例	DESMODUR W, 克	K-FLEX 188, 克	POLYBD R20LM, 克	二丁基二月桂酸锡 (滴)
4	3	0.56	13.4	3
[0122] 5	3	1.12	11.91	3
6	3	1.68	10.42	3
7	3	2.24	8.93	3
8	3	2.79	7.44	3
9	3	2.19	3.72	3

[0123] 虽然在物理上不能够实施,但相信薄膜 A 的 PU 层可以层合至薄膜 B4-B9 的任何一种的 TPU 层,并且可以将压敏粘结剂 PSA 层加至该层合制品上,以形成适用作(例如)漆面保护膜的多层聚氨酯保护膜。

[0124] 实例 10

[0125] 按照实例 4 制备处于两个带有可剥离硅氧烷涂层的聚酯薄膜之间的 TPU 层,不同的是使用如下物质作为反应性组分:10 克 POLYBDR20LM、2 克 DESMODUR W、2 滴 TYZOR DC。使所得构造固化至完全若干月,之后 TPU 层在触摸时是有粘性的。随后将隔离衬片中的至

少一个从 TPU 层移除,然后将该 TPU 层层合至来自实例 4 的薄膜 A 的 PU 层。然后将 TPU 层上的相对的隔离衬片移除,并将微结构化的隔离衬片上的丙烯酸树脂 PSA 层层合至未进行任何预处理的 TPU 层表面。然后移除来自薄膜 A 的衬片,并将一英寸宽的所得多层聚氨酯保护膜样品切成 3 英寸长。然后将微结构化的隔离衬片从 PSA 层移除,并将所得构造层合至涂漆金属面板。

[0126] 从本发明的一般原理和前述详细描述的上述公开可知,本发明的技术人员将很容易地领会本发明所涉及的各种修改形式、重新布置和取代。因此,仅由以下权利要求书及其同等物限定本发明的范畴。

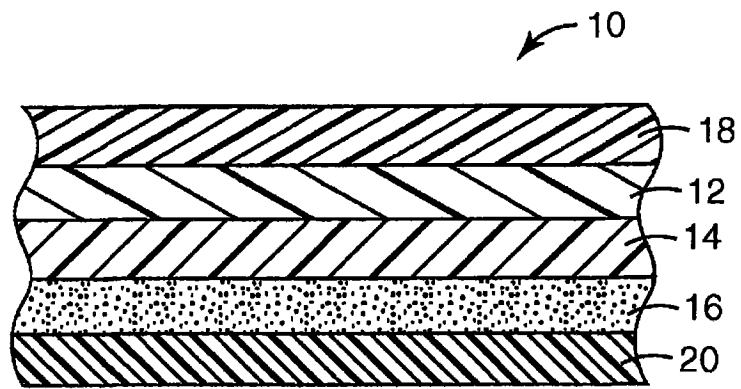


图 1

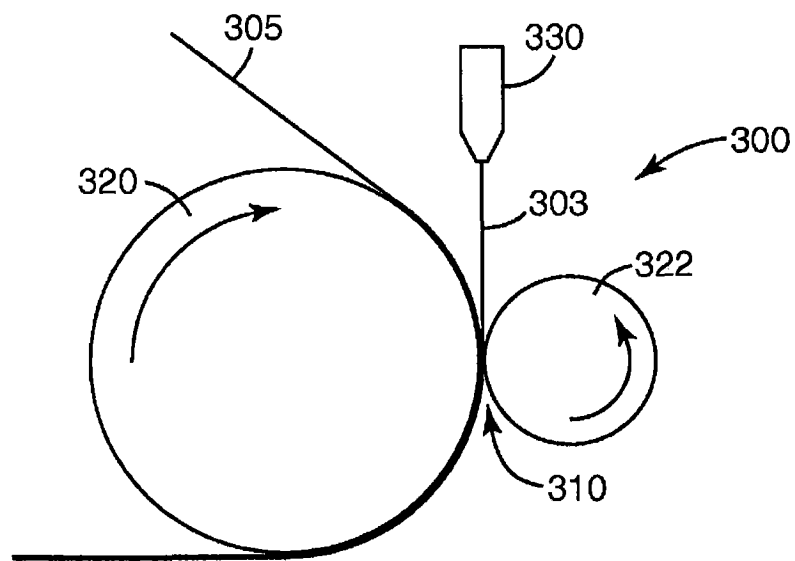
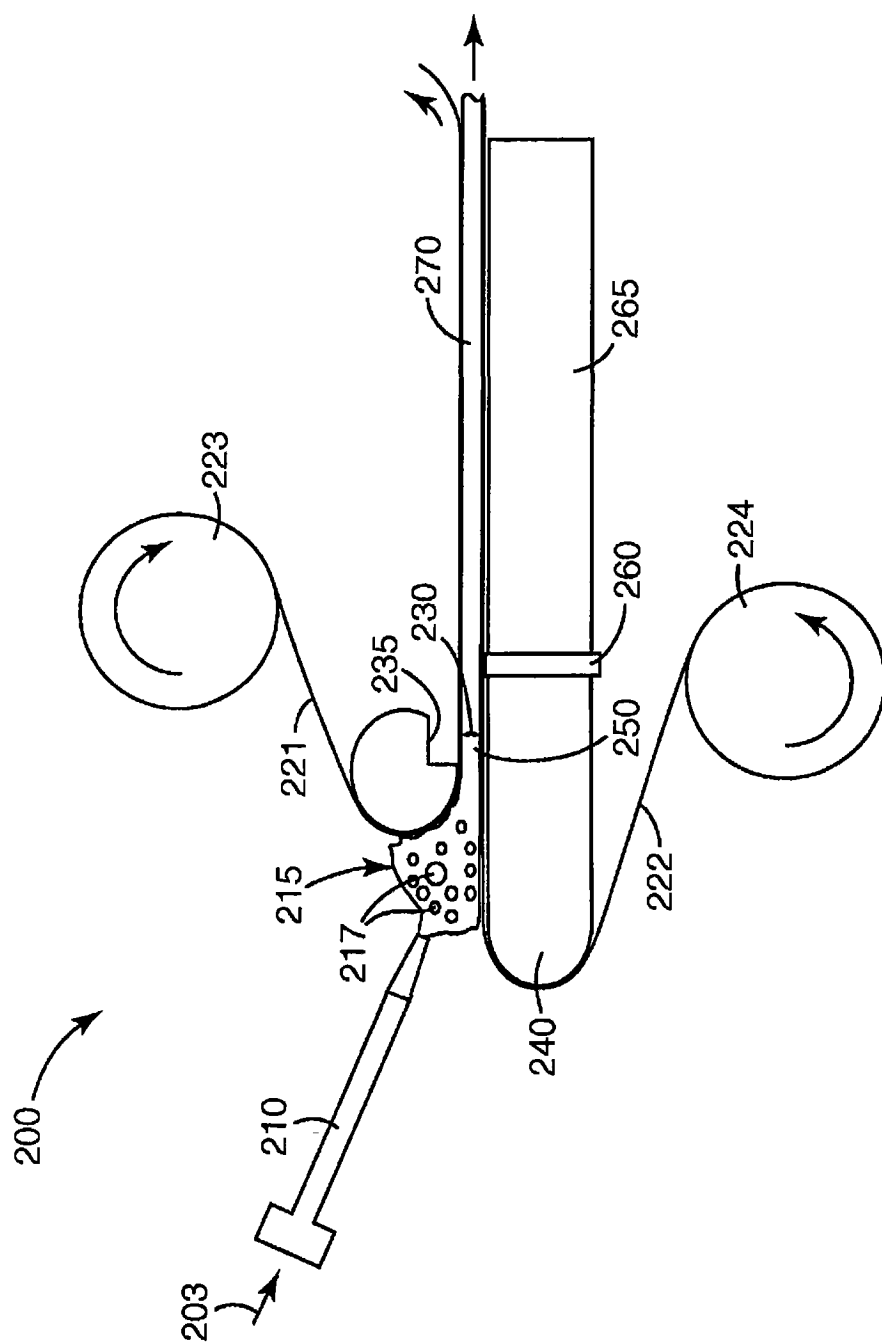


图 3



2