



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111763473 B

(45) 授权公告日 2022. 04. 22

(21) 申请号 201910257322.7	C09D 133/12 (2006.01)
(22) 申请日 2019.04.01	C09D 125/06 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C09D 7/65 (2018.01)
申请公布号 CN 111763473 A	C08G 18/79 (2006.01)
(43) 申请公布日 2020.10.13	C08G 18/42 (2006.01)
(73) 专利权人 3M创新有限公司	C08G 18/44 (2006.01)
地址 美国明尼苏达州	C08G 18/48 (2006.01)
(72) 发明人 陈雪花 杨冬	C08G 18/66 (2006.01)
(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任	C08G 18/34 (2006.01)
公司 11021	C09J 7/21 (2018.01)
代理人 牛海军	C09J 7/29 (2018.01)
(51) Int. Cl.	(56) 对比文件
C09D 175/06 (2006.01)	CN 102565893 A, 2012.07.11
C09D 175/04 (2006.01)	CN 103097438 A, 2013.05.08
C09D 161/16 (2006.01)	CN 1749342 A, 2006.03.22
	审查员 郭超
	权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

聚氨酯复合保护膜和胶带

(57) 摘要

本发明提供一种聚氨酯基保护膜、一种聚氨酯基保护膜的前体以及一种胶带。具体地，本发明提供一种高度交联的聚氨酯/高分子颗粒复合保护膜及包含其的屏蔽胶带，可非限制性地用于电子产品。该复合保护膜包含高度交联的具有网络结构的聚氨酯聚合物、耐有机溶剂的高分子颗粒和着色剂，具有耐溶剂和耐刮擦的性能。



1. 一种聚氨酯基保护膜,所述聚氨酯基保护膜包含:
  - a) 聚氨酯聚合物,所述聚氨酯聚合物具有网络结构;
  - b) 高分子颗粒,所述高分子颗粒在极性为2.4到4.3的有机溶剂中的溶解度在5%以下,并且所述高分子颗粒包含聚醚醚酮、交联聚甲基丙烯酸酯和交联聚苯乙烯中的一种或多种;和
  - c) 着色剂,其中所述高分子颗粒的含量为5%-60%,以所述聚氨酯基保护膜的重量百分比计。
2. 根据权利要求1所述的聚氨酯基保护膜,其特征在于所述高分子颗粒在乙酸乙酯、异丙醇或甲苯中的溶解度均在5%以下。
3. 根据权利要求1所述的聚氨酯基保护膜,其特征在于所述高分子颗粒的粒径为5-30 $\mu$ m。
4. 根据权利要求1所述的聚氨酯基保护膜,其特征在于所述着色剂为炭黑。
5. 根据权利要求1所述的聚氨酯基保护膜,其特征在于所述聚氨酯聚合物的交联密度大于95%。
6. 根据权利要求1所述的聚氨酯基保护膜,其特征在于所述高分子颗粒为聚醚醚酮颗粒,并且所述聚醚醚酮颗粒的含量为10%-30%,以所述聚氨酯基保护膜的重量百分比计。
7. 根据权利要求1所述的聚氨酯基保护膜,其特征在于所述高分子颗粒为交联聚甲基丙烯酸酯颗粒,并且所述交联聚甲基丙烯酸酯颗粒为交联度大于5%的聚甲基丙烯酸甲酯颗粒,其含量为5%-50%,以所述聚氨酯基保护膜的重量百分比计。
8. 根据权利要求1所述的聚氨酯基保护膜,其特征在于所述高分子颗粒为交联聚甲基丙烯酸酯颗粒,并且所述交联聚甲基丙烯酸酯颗粒为交联度大于5%的聚甲基丙烯酸丁酯颗粒,其含量为5%-60%,以所述聚氨酯基保护膜的重量百分比计。
9. 根据权利要求1所述的聚氨酯基保护膜,其特征在于所述高分子颗粒为交联聚苯乙烯颗粒,并且所述交联聚苯乙烯颗粒为交联度大于5%的聚苯乙烯颗粒,其含量为5%-60%,以所述聚氨酯基保护膜的重量百分比计。
10. 一种聚氨酯基保护膜的前体,所述前体用于形成根据权利要求1-9中任一项所述的聚氨酯基保护膜,其中所述前体包含:
  - a) 含有多聚异氰酸酯分子的异氰酸酯组合物,每个多聚异氰酸酯分子具有三个或更多个异氰酸酯官能团;
  - b) 羟基组合物,其包含:多元醇分子,每个多元醇分子具有两个或更多个羟基官能团,其中90wt.%至100wt.%的所述多元醇分子各具有三个或更多羟基官能团,其中所述多元醇分子的重均分子量为1000以下;
  - c) 高分子颗粒,所述高分子颗粒在极性为2.4到4.3的有机溶剂中的溶解度在5%以下;和
  - d) 着色剂。
11. 根据权利要求10所述的聚氨酯基保护膜的前体,其特征在于,所述多元醇分子包含聚酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、二聚醇或它们的组合。
12. 根据权利要求10所述的聚氨酯基保护膜的前体,其特征在于,所述多聚异氰酸酯分子包含脂肪族多聚异氰酸酯。

13. 根据权利要求10所述的聚氨酯基保护膜的前体,其特征在于,所述多聚异氰酸酯分子为1,6-六亚甲基异氰酸酯的三聚体或缩二脲。

14. 根据权利要求10所述的聚氨酯基保护膜的前体,其特征在于所述高分子颗粒在乙酸乙酯、异丙醇或甲苯中的溶解度均在5%以下。

15. 根据权利要求10所述的聚氨酯基保护膜的前体,其特征在于所述着色剂为炭黑。

16. 根据权利要求14-15中任一项所述的聚氨酯基保护膜的前体,其特征在于所述高分子颗粒包含聚醚醚酮、交联聚甲基丙烯酸酯和交联聚苯乙烯中的一种或多种。

17. 根据权利要求16所述的聚氨酯基保护膜的前体,其特征在于所述高分子颗粒的含量为5%-60%,以所述聚氨酯基保护膜的前体的固含量的重量百分比计。

18. 一种胶带,所述胶带包含根据权利要求1-9中任一项所述的聚氨酯基保护膜。

19. 根据权利要求18所述的胶带,其特征在于,所述胶带还包括在所述聚氨酯基保护膜的一个侧面上的导电基材。

20. 根据权利要求19所述的胶带,其特征在于,所述导电基材选自有金属镀层的聚合物薄膜、有金属镀层的无纺布或有金属镀层的纺织布。

21. 根据权利要求19所述的胶带,其特征在于,所述导电基材的表面涂布有胶粘层,所述胶粘层与聚氨酯基保护膜分别位于导电基材的不同侧面。

22. 根据权利要求21所述的胶带,其特征在于,所述胶粘层的外表面还有离型膜或离型纸。

23. 根据权利要求19所述的胶带,其特征在于,所述导电基材上还包含防渗漏层,所述防渗漏层位于导电基材与聚氨酯基保护膜之间。

## 聚氨酯复合保护膜和胶带

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种高度交联的聚氨酯/高分子颗粒复合物,具体涉及一种非限制性地用于电子产品的高度交联的聚氨酯复合保护膜及包含其的屏蔽胶带。

### 背景技术

[0002] 双组分聚氨酯涂料广泛应用于汽车、电子等行业。中国发明专利CN102686631B公开了一种聚氨酯纳米复合物,其包含聚氨酯和表面改性的二氧化硅纳米粒子,所述表面改性的二氧化硅纳米粒子共价结合至所述聚氨酯,可以实现的高负载量为超过30%。可用作抗腐蚀涂层。但市场对于性能更优的产品,特别是具有改进的耐划伤、耐溶剂等性能的双组份聚氨酯涂料体系始终有需求。在涂料体系制备过程中,添加剂的分散度和体系的粘度也是需要控制和改进的。

[0003] 在电子行业,液晶显示屏模组(LCM)在组装时,需要使用屏蔽胶带,可以起到屏蔽电磁辐射、导电及遮光作用。屏蔽胶带的基材一般是电镀或溅射有金属镀层的聚合物薄膜/无纺布/纺织布(或金属箔类),其外表面一般附有保护膜,保护膜需要具有耐溶剂、耐刮擦和化学稳定等性能。

### 发明内容

[0004] 基于上述需求,本发明旨在提一种高度交联的聚氨酯/高分子颗粒复合保护膜及包含其的屏蔽胶带,可非限制性地用于电子产品。该复合保护膜包含高度交联的具有网络结构的聚氨酯聚合物、耐有机溶剂的高分子颗粒和着色剂,具有耐溶剂和耐刮擦的性能。在制备过程中,高分子颗粒可均匀分散在聚氨酯体系中,对体系粘度的影响很小,制备简便。

[0005] 根据本发明的一个方面,本发明提供了一种聚氨酯基保护膜,所述聚氨酯基保护膜包含:聚氨酯聚合物,所述聚氨酯聚合物具有网络结构;高分子颗粒,所述高分子颗粒在极性为2.4到4.3的有机溶剂中的溶解度在5%以下;和着色剂。

[0006] 在一些实施例中,所述高分子颗粒在乙酸乙酯、异丙醇或甲苯中的溶解度均在5%以下,优选在3%以下。

[0007] 在一些实施例中,所述高分子颗粒的粒径为5-30 $\mu\text{m}$ ,优选地所述高分子颗粒的粒径为7-30 $\mu\text{m}$ 。

[0008] 在一些实施例中,所述着色剂为炭黑。

[0009] 在一些优选的实施例中,所述高分子颗粒包含聚醚醚酮、交联聚甲基丙烯酸酯和交联聚苯乙烯中的一种或多种。

[0010] 在一些实施例中,所述聚氨酯聚合物的交联密度大于95%。

[0011] 在一些实施例中,所述高分子颗粒的含量为5%-60%,以所述聚氨酯基保护膜的重量百分比计。

[0012] 在一些优选的实施例中,所述高分子颗粒为聚醚醚酮颗粒,并且所述聚醚醚酮颗粒的含量为10%-30%,以所述聚氨酯基保护膜的重量百分比计。

[0013] 在一些优选的实施例中,所述高分子颗粒为交联聚甲基丙烯酸酯颗粒,并且所述交联聚甲基丙烯酸酯颗粒为交联度大于5%的聚甲基丙烯酸甲酯颗粒,其含量为5%-50%,优选为14%-15%,以所述聚氨酯基保护膜的重量百分比计。

[0014] 在一些优选的实施例中,所述高分子颗粒为交联聚甲基丙烯酸酯颗粒,并且所述交联聚甲基丙烯酸酯颗粒为交联度大于5%的聚甲基丙烯酸丁酯颗粒,其含量为5%-60%,优选为5%-30%,以所述聚氨酯基保护膜的重量百分比计。

[0015] 在一些优选的实施例中,所述高分子颗粒为交联聚苯乙烯颗粒,并且所述交联聚苯乙烯颗粒为交联度大于5%的聚苯乙烯颗粒,其含量为5%-60%,优选为5%-30%,以所述聚氨酯基保护膜的重量百分比计。

[0016] 根据本发明的另一个方面,本发明还提供了一种聚氨酯基保护膜的前体,所述前体用于形成上述任一实施例所述的聚氨酯基保护膜,其中所述前体包含:含有多聚异氰酸酯分子的异氰酸酯组合物,每个多聚异氰酸酯分子具有三个或更多个异氰酸酯官能团;羟基组合物,其包含:多元醇分子,每个多元醇分子具有两个或更多个羟基官能团,其中90wt.%至100wt.%的所述多元醇分子各具有三个或更多羟基官能团,可选地0%至10wt.%的所述多元醇分子各具有两个羟基官能团,其中所述多元醇分子的重均分子量为1000以下;高分子颗粒,所述耐有机溶剂的高分子颗粒在极性为2.4到4.3的有机溶剂中的溶解度在5%以下;着色剂;可选地催化剂。

[0017] 在一些实施例中,所述多元醇分子包含聚酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、二聚醇或它们的组合。在一些优选实施例中,所述多元醇分子包含聚酯多元醇、聚己内酯多元醇及它们的组合。

[0018] 在一些实施例中,所述多聚异氰酸酯分子包含脂肪族多聚异氰酸酯。

[0019] 在一些实施例中,所述多聚异氰酸酯分子优选为1,6-六亚甲基多聚异氰酸酯的三聚体或缩二脲。

[0020] 在一些实施例中,所述高分子颗粒在乙酸乙酯、异丙醇或甲苯中的溶解度均在5%以下,优选在3%以下。

[0021] 在一些实施例中,所述高分子颗粒的粒径为5-30 $\mu\text{m}$ ,优选地所述高分子颗粒的粒径为7-30 $\mu\text{m}$ 。

[0022] 在一些实施例中,所述着色剂为炭黑。

[0023] 在一些优选的实施例中,所述高分子颗粒包含聚醚醚酮、交联聚甲基丙烯酸酯或交联聚苯乙烯中的一种或多种。

[0024] 在一些实施例中,所述高分子颗粒的含量为5%-60%,以所述聚氨酯基保护膜的前体的固含量的重量百分比计。根据本发明的公开内容,短语“所述聚氨酯基保护膜的前体的固含量”对应于通过所述前体所制备的聚氨酯基保护膜的重量。

[0025] 在一些优选的实施例中,所述高分子颗粒为聚醚醚酮颗粒,并且所述聚醚醚酮颗粒的含量为10%-30%,以所述聚氨酯基保护膜的前体的固含量的重量百分比计。

[0026] 在一些优选的实施例中,所述高分子颗粒为交联聚甲基丙烯酸酯颗粒,并且所述交联聚甲基丙烯酸酯颗粒为交联度大于5%的聚甲基丙烯酸甲酯颗粒,其含量为5%-50%,优选为14%-15%,以所述聚氨酯基保护膜的前体的固含量的重量百分比计。

[0027] 在一些优选的实施例中,所述高分子颗粒为交联聚甲基丙烯酸酯颗粒,并且所述

交联聚甲基丙烯酸酯颗粒为交联度大于5%的聚甲基丙烯酸丁酯颗粒,其含量为5%-60%,优选为5%-30%,以所述聚氨酯基保护膜的前体的固含量的重量百分比计。

[0028] 在一些优选的实施例中,所述高分子颗粒为交联聚苯乙烯颗粒,并且所述交联聚苯乙烯颗粒为交联度大于5%的聚苯乙烯颗粒,其含量为5%-60%,优选为5%-30%,以所述聚氨酯基保护膜的前体的固含量的重量百分比计。

[0029] 根据本发明的又一个方面,提供了一种胶带,所述胶带包含根据上述任一项实施例所述的聚氨酯基保护膜。

[0030] 在一些实施例中,所述胶带还包括在所述聚氨酯基保护膜的一个侧面上的导电基材。

[0031] 在一些实施例中,所述导电基材选自有金属镀层的聚合物薄膜、有金属镀层的无纺布或有金属镀层的纺织布。

[0032] 在一些实施例中,所述导电基材的表面还涂布有胶粘层,所述胶粘层与聚氨酯基保护膜分别位于导电基材的不同侧面。

[0033] 在一些实施例中,所述胶粘层的外表面还有离型膜或离型纸。

[0034] 在一些优选的实施例中,所述导电基材上还包含防渗漏层,所述防渗漏层位于导电基材与聚氨酯基保护膜之间。

## 附图说明

[0035] 图1是本发明一个实施例中的胶带结构示意图。

[0036] 图2是本发明另一个实施例中的胶带结构示意图。

## 具体实施方式

[0037] 应当理解,在不脱离本发明的范围或精神的情况下,本领域技术人员能够根据本说明书的教导设想其它各种实施方案并能够对其进行修改。因此,以下的具体实施方式不具有限制性意义。

[0038] 除非另外指明,否则本说明书和权利要求中使用的表示数量和物化特性的所有数字均应该理解为在所有情况下均是由术语“约”来修饰的。因此,除非有相反的说明,否则上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均是近似值,本领域的技术人员能够利用本文所公开的教导内容寻求获得的所需特性,适当改变这些近似值。用端点表示的数值范围的使用包括该范围内的所有数字以及该范围内的任何范围,例如,1、2、3、4和5包括1、1.1、1.3、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5等等。

[0039] 本发明提供一种耐溶剂、耐刮擦的聚氨酯基保护膜,所述聚氨酯基保护膜包含:高度交联的聚氨酯聚合物,所述高度交联的聚氨酯聚合物具有网络结构;耐有机溶剂的高分子颗粒,所述耐有机溶剂的高分子颗粒在极性为2.4到4.3的有机溶剂,如乙酸乙酯、异丙醇或甲苯中的溶解度在5%以下,优选在3%以下;和着色剂,着色剂优选为炭黑。所述耐有机溶剂的高分子颗粒的粒径为5-30 $\mu\text{m}$ ,优选地所述耐有机溶剂的高分子颗粒的粒径为7-30 $\mu\text{m}$ 。

[0040] 如本文所用,术语“聚合物”、“聚合物的”和“聚合产物”是指作为均聚物、共聚物、三元共聚物等的材料。

[0041] 如本文所用,术语交联密度是指,通过将具有三个或更多个官能度的反应组分的重量除以聚氨酯的总重量再乘以100计算得到。以实施例3为例,所用的多元醇为3官能度的CAPA3050为17.15克,2官能度的XCP-500N为1.91克,多聚异氰酸酯为3官能度的N3390为23.69克,本实施例的交联密度计算值为:

[0042]  $(17.15+23.69)/(17.15+1.91+23.69)*100=95.5\%$ 。

[0043] 如本文所用,耐溶剂的高分子颗粒是指,其在极性2.4到4.3之间的有机溶剂中的溶解度在5%以下。如本文所用,耐溶剂性用溶解度来表征,将一定量 $W_1$  (1.0000g以下)的微米高分子颗粒浸没到10g溶剂中,摇匀,静置浸泡24hr。将上层清液尽可能完全移去,剩余物放置于100℃的烘箱中烘24hr,之后冷却至室温后称量剩余物重量 $W_2$ 。计算溶解度 $X\%=(W_1-W_2)/W_1*100$ 。以乙酸乙酯为溶剂测试PEEK的溶解度为例。称取玻璃瓶重量、和玻璃瓶加PEEK粉体(8800UFP)重量,计算得到0.5457克( $W_1$ )PEEK粉体,之后加入10克乙酸乙酯,搅拌均匀后,盖好瓶盖,静置浸泡24小时。将上层溶剂清液移去,然后将玻璃瓶和剩余物一起放到100度烘箱中烘24小时。称取玻璃瓶和粉体重量,计算的粉体重量为0.5390克( $W_2$ )。计算的PEEK在乙酸乙酯中的溶解度为: $(0.5457-0.5390)/0.5457*100=1.23\%$ 。

[0044] 与常规的聚氨酯涂层相比,本发明的聚氨酯基保护膜中的聚氨酯聚合物为高度交联的网络结构,其交联密度大于95%;这个高度交联的网络结构有利于增加保护膜的耐磨性能和略有一定程度地增加保护膜的耐溶剂性。

[0045] 本发明选择在极性为2.4到4.3的有机溶剂中溶解度在5%以下的耐有机溶剂的高分子微米颗粒;优选为在极性为2.4到4.3的有机溶剂中溶解度在3%以下的耐有机溶剂的高分子微米颗粒。通过控制颗粒耐溶剂性能,颗粒的粒径与负载量的配比,同时具有耐溶剂和耐刮擦的性能。特别是在含有着色剂的体系中,通过调整添加的高分子微米颗粒的性能,实现添加颗粒在聚氨酯体系内的良好分散。我们发现分散在聚氨酯体系中的耐溶剂高分子颗粒,显著地提升了聚氨酯保护膜的耐溶剂性能。我们推测可能的机理是,添加的高分子颗粒限制了聚氨酯软段分子链的运动,使得软段在溶剂中的溶胀得到抑制,同时因为所用的高分子颗粒为部分交联的高分子,在溶剂中的溶解度很低,从而显著提升了聚氨酯保护膜的耐溶剂性能。本发明中示例性溶剂包含乙酸乙酯(极性4.3)、异丙醇(极性4.3)、甲苯(极性2.4);且不限于甲基异丁酮(极性4.2)、乙酸丁酯(极性4.0)、苯(极性3.0)、正丁醇(极性3.7)。

[0046] 在普通聚氨酯体系内,着色剂的加入会降低产品的耐溶剂性能。本发明中通过加入耐有机溶剂的高分子微米颗粒,可以消除着色剂带来的性能缺陷。在本发明中,着色剂包含炭黑粉体或炭黑分散体,如日弘株式会社(NIKKO BICS.CO.,LTD)的分散炭黑NSP-AY 813C Black;中科纳米涂料技术有限公司的分散炭黑ZKBLACK4;ISL Berlac Group的分散炭黑ISOVERSAL-LM-20473/9174schwarz。

[0047] 本发明的聚氨酯基保护膜中,所述耐有机溶剂的高分子颗粒包含但不限于聚醚醚酮、交联聚甲基丙烯酸酯、交联聚苯乙烯等。其中聚醚醚酮颗粒是大分子主链由芳基、酮键和醚键组成的线性聚合物颗粒,其具有很好的化学稳定性,几乎对任何化学试剂都非常稳定;交联聚甲基丙烯酸酯包含聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸丁酯,其交联度均不低于5%,若交联度过低,则对保护膜的耐溶剂性提升帮助略小;交联聚苯乙烯的交联度也不低于5%,若交联度过低,则对保护膜的耐溶剂性提升帮助略小。

[0048] 本发明的聚氨酯基保护膜中,所述耐有机溶剂的高分子颗粒的粒径为微米量级,粒径范围为5-30 $\mu\text{m}$ ,优选为7-30 $\mu\text{m}$ 。本发明所述的聚氨酯基保护膜中可以包括具有单一平均粒径的耐有机溶剂的高分子颗粒,也可以包括由两种或两种以上平均粒径的耐有机溶剂的高分子颗粒的组合。此处以及权利要求中所述的粒径是指所述粒子最长轴的长度。所述耐有机溶剂的高分子颗粒的平均粒径小于或等于30 $\mu\text{m}$ ,优选小于或等于25 $\mu\text{m}$ ,优选小于或等于15 $\mu\text{m}$ 。所述耐有机溶剂的高分子颗粒的平均粒径大于或等于4 $\mu\text{m}$ 、优选大于或等于5 $\mu\text{m}$ 、优选大于或等于7 $\mu\text{m}$ ;特别优选大于或等于10 $\mu\text{m}$ 。

[0049] 本发明的聚氨酯基保护膜中,耐有机溶剂的高分子颗粒的含量为不低于5wt.%,优选地不低于7wt.%,更优选地不低于10wt.%,特别优选地不低于14wt.%;所述耐有机溶剂的高分子颗粒的含量不高于60wt.%,优选地不高于50wt.%,更优选地不高于35wt.%,特别优选地不高于30wt.%;均以所述聚氨酯基保护膜的重量百分比计。如果耐有机溶剂的高分子颗粒的含量小于3wt.%,甚至小于5wt.%,则聚氨酯基保护膜的耐溶剂性得不到提升;如果耐有机溶剂的高分子颗粒的含量大于60wt.%,则根据该配方制得的聚氨酯基保护膜的脆性增大,膜很容易脆断,以至于较难达到本发明提供的聚氨酯基保护膜所具备的耐磨和耐溶剂性能。

[0050] 本发明的聚氨酯基保护膜中,耐有机溶剂的高分子颗粒的含量可以根据耐有机溶剂的高分子颗粒的粒径做适当调整。

[0051] 本发明还提供一种聚氨酯基保护膜的前体,所述前体用于形成上述任一实施例所述的聚氨酯基保护膜,其中所述前体包含:含有多聚异氰酸酯分子的异氰酸酯组合物,每个多聚异氰酸酯分子具有三个或更多个异氰酸酯官能团;羟基组合物,其包含:多元醇分子,每个分子具有两个或更多个羟基官能团,其中90wt.%至100wt.%的所述多元醇分子各具有三个或更多羟基官能团,可选地0%至10wt.%的所述多元醇分子各具有两个羟基官能团,其中所述多元醇的重均分子量为1000以下;耐有机溶剂的高分子颗粒,所述耐有机溶剂的高分子颗粒在极性为2.4到4.3的有机溶剂中的溶解度在5%以下;着色剂;可选地催化剂。

[0052] 所述多元醇包含聚酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、二聚醇或它们的组合。所述多元醇优选地包含聚酯多元醇、聚己内酯多元醇及它们的组合。所述多元醇的分子量小于或等于1000;优选地小于或等于800;更优选地小于或等于550。

[0053] 所述多聚异氰酸酯分子包含脂肪族异氰酸酯,优选为1,6-六亚甲基多聚异氰酸酯的三聚体或缩二脲。使用脂肪族异氰酸酯制备的产品具有更好的耐侯性、柔韧性、制备反应相对温和。

[0054] 所述耐有机溶剂的高分子颗粒,可以详见上述聚氨酯基保护膜相关实施例中关于所述耐有机溶剂的高分子颗粒的描述。

[0055] 所述催化剂可以用来促进多元醇和多异氰酸酯之间的反应。适用于本发明的催化剂包括但不限于铝、铋、锡、钒、锌或锆基催化剂。特别优选锡基催化剂,因为锡基催化剂能明显降低聚氨酯中脱气的量。在一个实施方案中,所述催化剂是二丁基锡化合物,例如但不限于二醋酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酰丙酮化二丁基锡、二硫醇二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二马来酸二丁基锡、乙酰甲基丙酮化二丁基锡和氧化二丁基锡。催化剂的用量可以由本领域技术人员根据需要进行确定。

[0056] 根据本发明的又一个方面,提供了一种胶带,所述胶带包含根据上述任一项实施例所述的聚氨酯基保护膜。在一些实施例中,所述胶带还包括在所述聚氨酯基保护膜的一个侧面上的导电基材。在一些实施例中,所述导电基材选自有金属镀层的聚合物薄膜、有金属镀层的无纺布或有金属镀层的纺织布。在一些实施例中,所述导电基材选自有镀铜或铜镍合金层的聚合物薄膜,或有镀铜或铜镍合金层的无纺布,或有镀铜或铜镍合金层的纺织布。在一些实施例中,所述导电基材表面还涂布有胶粘层,所述胶粘层与聚氨酯基保护膜分别位于导电基材的不同侧面。在一些优选的实施例中,所述导电基材上还包含有一层防渗漏层,所述防渗漏层位于导电基材与聚氨酯基保护膜之间和/或位于导电基材与胶粘层之间。胶带结构示意图如图1和图2所示,其中图1为本发明一个实施例中胶带产品的结构示意图,1为本发明提供的聚氨酯基保护膜,2为导电基材,3为胶粘层,4为离型膜。图2中为本发明另一实施例中提供的胶带产品,其中1为聚氨酯基保护膜,2为导电基材,包含无纺布和无纺布两侧的金属镀层5和5',3为胶粘层,4为离型膜,6为防渗层。

[0057] 以下提供的实施例和对比实施例有助于理解本发明,应注意,这些实施例和对比实施例不应理解为对本发明范围的限制。除非另外指明,所有的份数和百分比均按重量计。

[0058] 在本发明的实施例和对比实施例中采用的原料如下表1所示。

[0059] 表1实施例和对比实施例中采用的原料

成分	化学名/指标	生产厂家
丙二醇甲醚醋酸酯	分析纯	陶氏化学
2-丁酮	分析纯	上海国药集团
二甲苯	分析纯	上海国药集团
CAB 381.01	醋酸丁酸纤维素	伊士曼中国
XCP-500N	聚酯多元醇, 分子量 500, 2 官能度	旭川化学(苏州)有限公司

CAPA 3050	聚酯多元醇, 分子量 540, 3 官能度	苏威(SOLVAY)集团
Pripol 2033	二聚酸, 分子量 540, 2 官能度	禾大化学品(上海)有限公司
T5650J	聚碳酸酯多元醇, 分子量 800, 2 官能度	旭化成化学株式会社
PTMG1000	聚醚多元醇, 分子量 1000, 2 官能度	三菱化学株式会社
Desmodur N3390	固含量: 90%重量百分比, 在 1:1 醋酸丁酯: SN 中; NCO 含量: 19.6%重量百分比; HDI 三聚体	科思创聚合物(中国)有限公司
Desmodur N75	固含量: 75%重量百分比, 在 1: 1 丙二醇甲醚醋酸酯: 二甲苯中; NCO 含量: 16.5%重量百分比; HDI 缩二脲	科思创聚合物(中国)有限公司
二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)		上海国药集团
乙酰丙酮		上海国药集团
8800UFP	聚醚醚酮, d90=25um	浙江鹏孚隆新材料有限公司
MX-500	PMMA 微粉, 平均粒径 5um, 交联度>=5%	综研化学苏州
MX-1000	PMMA 微粉, 平均粒径 10um, 交联度>=5%	综研化学苏州
MX-1500HF	PMMA 微粉, 平均粒径 15um, 交联度>=10%	综研化学苏州
MR-10HG	PMMA 微粉, 平均粒径 10um, 交联度>=10%	综研化学苏州
MR-7HG	PMMA 微粉, 平均粒径 7um, 交联度>=10%	综研化学苏州
MTR-16H	PMMA 微粉, 平均粒径 16um, 交联度>=10%	综研化学苏州
KMR-3EA	PMMA 微粉, 平均粒径 3um, 交联度>=10%	综研化学苏州
KSR-8	PS 微粉, 平均粒径 8um, 交联度>=5%	综研化学苏州
MZ-30H	PMMA 微粉, 平均粒径 30um, 交联度>=30%	综研化学苏州
MR-2G	PMMA 微粉, 平均粒径 1um, 交联度>=10%	综研化学苏州
BRS-17H	PMBA 微粉, 平均粒径 17um, 交联度>=5%	综研化学苏州
PA37CH15	双面镀镍铜的导电无纺布	浙江三元电子科技有限公司
ISOVERSAL-LM-20473/9174 schwarz	分散在乙酸丁酯/丙二醇甲醚醋酸酯的炭黑, 固含量39.66%重量百分比	ISL Berlac Group
Garamite 1958	混合的矿物触变剂	德国毕克化学 (BYK)

#### [0062] 实施例

[0063] 本发明提供了多个关于聚氨酯基保护膜的优选实施例。

[0064] 实施例1:将5.96克丙二醇甲醚醋酸酯,3.24克2-丁酮,5.96克二甲苯和1.72克醋酸丁酸纤维素粉加入到200ml的容器中,搅拌直到纤维素粉完全溶解。之后加入19.05克CAPA 3050,0.40克1%重量百分比的DBTDL的2-丁酮溶液,和1.50克乙酰丙酮,继续搅拌直到形成均匀的澄清的溶液(组分A溶液)。

[0065] 将24.35克N3390加入到上面的组分A溶液中,搅拌混合得到双组分PU溶液,固含量68.6%重量百分比,NC0:OH=1.05:1,交联度100%。

[0066] 取10.00克上述配好的双组分PU溶液,加入3.50克ISOVERSAL-LM-20473/9174schwarz和1.40克8800UFP微粉(其在甲苯中的溶解度<1%wt;在乙酸乙酯中的溶解度<1.5%wt),在自动混料机ARE-310(由日本Thinky Corporation生产)上以2000转每分钟转速混合2分钟,再以2200转每分钟转速脱泡2分钟。得到一个黑色均匀的涂布液,其中PEEK含量为14.5%重量百分比(以固含量计)、炭黑(CB)含量为14.4%重量百分比(以固含量计)。

[0067] 涂布步骤:剪裁A4大小的涂布基材,放到涂布台上,用逗号辊涂布方式,将逗号辊架在基材上方,调整逗号辊和基材间的间距为0.03mm,将上述配制的微米级颗粒添加的双组分聚氨酯溶液倒在涂布基材上,然后手动沿着一个方向拉动基材,直到基材完全从逗号辊下方拉出,之后将涂布好的基材放入烘箱中烘干固化,烘箱温度在1.5分钟内从135摄氏度升温到150摄氏度,之后在150摄氏度保持1分钟,涂层表面干爽。将烘干后的膜放入85摄氏度的烘箱中后固化120小时。

[0068] 如不特意说明,以下实施例的涂布步骤都与实施例1的相同。

[0069] 实施例2:将5.96克丙二醇甲醚醋酸酯,3.24克2-丁酮,5.96克二甲苯和1.72克醋酸丁酸纤维素粉加入到200ml的容器中,搅拌直到纤维素粉完全溶解。之后加入19.05克CAPA 3050,0.40克1%重量百分比的DBTDL的2-丁酮溶液,和1.50克乙酰丙酮,继续搅拌直到形成均匀的澄清的溶液(组分A溶液)。

[0070] 将28.75克N75加入到上面的组分A溶液中,搅拌混合得到双组分PU溶液,固含量63.6%重量百分比,NC0:OH=1.05:1,交联度100%。

[0071] 取10.00克上述配好的双组分PU溶液,加入3.50克ISOVERSAL-LM-20473/9174schwarz和1.40克8800UFP微粉,在自动混料机ARE-310(由日本Thinky Corporation生产)上以2000转每分钟转速混合2分钟,再以2200转每分钟转速脱泡2分钟。得到一个黑色均匀的涂布液,其中PEEK含量为15.3%重量百分比(以固含量计)、炭黑(CB)含量为15.2%重量百分比(以固含量计)。

[0072] 实施例3:将5.96克丙二醇甲醚醋酸酯,3.24克2-丁酮,5.96克二甲苯和1.72克醋酸丁酸纤维素粉加入到200ml的容器中,搅拌直到纤维素粉完全溶解。之后加入17.15克CAPA 3050,1.91克XCP-500N,0.40克1%重量百分比的DBTDL的2-丁酮溶液,和1.50克乙酰丙酮,继续搅拌直到形成均匀的澄清的溶液(组分A溶液)。

[0073] 将23.69克N3390加入到上面的组分A溶液中,搅拌混合得到双组分PU溶液,固含量68.4%重量百分比,NC0:OH=1.05:1,交联度95.5%。

[0074] 取10.00克上述配好的双组分PU溶液,加入3.50克ISOVERSAL-LM-20473/9174schwarz和1.40克8800UFP微粉,在自动混料机ARE-310(由日本Thinky Corporation生产)上以2000转每分钟转速混合2分钟,再以2200转每分钟转速脱泡2分钟。得到一个黑色均匀的涂布液,其中PEEK含量为14.5%重量百分比(以固含量计)、炭黑(CB)含量为14.4%重量百分比(以固含量计)。

[0075] 实施例4:将5.96克丙二醇甲醚醋酸酯,3.24克2-丁酮,5.96克二甲苯和1.72克醋酸丁酸纤维素粉加入到200ml的容器中,搅拌直到纤维素粉完全溶解。之后加入17.15克CAPA 3050,1.91克XCP-500N,0.40克1%重量百分比的DBTDL的2-丁酮溶液,和1.50克乙酰丙酮,继续搅拌直到形成均匀的澄清的溶液(组分A溶液)。

[0076] 将27.96克N75加入到上面的组分A溶液中,搅拌混合得到双组分PU溶液,固含量63.4%重量百分比,NC0:OH=1.05:1,交联度95.5%。

[0077] 取10.00克上述配好的双组分PU溶液,加入3.50克ISOVERSAL-LM-20473/9174schwarz和1.40克8800UFP微粉,在自动混料机ARE-310(由日本Thinky Corporation生产)上以2000转每分钟转速混合2分钟,再以2200转每分钟转速脱泡2分钟。得到一个黑色均匀的涂布液,其中PEEK含量为15.3%重量百分比(以固含量计)、炭黑(CB)含量为15.2%重

量百分比(以固含量计)。

[0078] 实施例5~13,15~19,29,33,40~51是一种聚氨酯基保护膜,所述聚氨酯基保护膜的制备方式与实施例1相近,微米级颗粒的类型、粒径和添加量以及炭黑的添加量不同。其中实施例13和29中还添加有触变剂,触变剂的作用是用来调节涂布液的粘度,改善涂布液在涂布时的流挂现象。对于在无纺布上涂布,通过添加触变剂可以改善涂布液在涂布时的渗漏问题。具体配方见表2。

[0079] 实施例14,20~28,30~32,34~36是一种聚氨酯基保护膜,所述聚氨酯基保护膜的制备方式与实施例3相近,微米级颗粒的类型、粒径和添加量以及炭黑的添加量不同。实施例14和30~32中还添加有触变剂。具体配方见表2。

[0080] 实施例37:将9.69克丙二醇甲醚醋酸酯,5.27克2-丁酮,9.69克二甲苯和2.79克醋酸丁酸纤维素粉加入到200ml的容器中,搅拌直到纤维素粉完全溶解。之后加入27.90克CAPA 3050,3.10克Pripol 2033,0.65克1%重量百分比的DBTDL的2-丁酮溶液,和2.44克乙酰丙酮,继续搅拌直到形成均匀的澄清的溶液(组分A溶液)。

[0081] 将38.20克N3390加入到上面的组分A溶液中,搅拌混合得到双组分PU溶液,固含量68.4%重量百分比,NC0:OH=1.05:1。

[0082] 取10.00克上述配好的双组分PU溶液,加入3.45克ISOVERSAL-LM-20473/9174schwarz和1.38克MR-10HG微粉(其在甲苯中的溶解度<2%),在自动混料机ARE-310(由日本Thinky Corporation生产)上以2000转每分钟转速混合2分钟,再以2200转每分钟转速脱泡2分钟。得到一个黑色均匀的涂布液,其中PMMA含量为14.4%重量百分比(以固含量计)、炭黑(CB)含量为14.2%重量百分比(以固含量计)。

[0083] 实施例38:将9.69克丙二醇甲醚醋酸酯,5.27克2-丁酮,9.69克二甲苯和2.79克醋酸丁酸纤维素粉加入到200ml的容器中,搅拌直到纤维素粉完全溶解。之后加入27.90克CAPA 3050,3.10克T5650J,0.65克1%重量百分比的DBTDL的2-丁酮溶液,和2.44克乙酰丙酮,继续搅拌直到形成均匀的澄清的溶液(组分A溶液)。

[0084] 将37.50克N3390加入到上面的组分A溶液中,搅拌混合得到双组分PU溶液,固含量68.4%重量百分比,NC0:OH=1.05:1。

[0085] 取10.00克上述配好的双组分PU溶液,加入3.44克ISOVERSAL-LM-20473/9174schwarz和1.37克MR-10HG微粉(其在甲苯中的溶解度<2%),在自动混料机ARE-310(由日本Thinky Corporation生产)上以2000转每分钟转速混合2分钟,再以2200转每分钟转速脱泡2分钟。得到一个黑色均匀的涂布液,其中PMMA含量为14.3%重量百分比(以固含量计)、炭黑(CB)含量为14.3%重量百分比(以固含量计)。

[0086] 实施例39:将9.69克丙二醇甲醚醋酸酯,5.27克2-丁酮,9.69克二甲苯和2.79克醋酸丁酸纤维素粉加入到200ml的容器中,搅拌直到纤维素粉完全溶解。之后加入27.90克CAPA 3050,3.10克PTMG1000,0.65克1%重量百分比的DBTDL的2-丁酮溶液,和2.44克乙酰丙酮,继续搅拌直到形成均匀的澄清的溶液(组分A溶液)。

[0087] 将37.10克N3390加入到上面的组分A溶液中,搅拌混合得到双组分PU溶液,固含量68.4%重量百分比,NC0:OH=1.05:1。

[0088] 取10.00克上述配好的双组分PU溶液,加入3.44克ISOVERSAL-LM-20473/9174schwarz和1.37克MR-10HG微粉(其在甲苯中的溶解度<2%),在自动混料机ARE-310(由

日本Thinky Corporation生产)上以2000转每分钟转速混合2分钟,再以2200转每分钟转速脱泡2分钟。得到一个黑色均匀的涂布液,其中PMMA含量为14.4%重量百分比(以固含量计)、炭黑(CB)含量为14.3%重量百分比(以固含量计)。

[0089] 采用优选实施例方式1至4,实施例6~10,实施例13~26,实施例29~35,实施例37~51所述的聚氨酯基保护膜具有良好的耐溶剂和耐刮擦的性能。

[0090] 对比例1:以实施例5相同的步骤配制,只是不加微米级颗粒。

[0091] 对比例2:以实施例2相同的步骤配制,只是不加微米级颗粒,炭黑添加量不同。

[0092] 对比例3:以实施例4相同的步骤配制,只是不加微米级颗粒,炭黑添加量不同。

[0093] 对比例4:以实施例1相同的步骤配制,只是不加微米级颗粒,炭黑添加量不同。

[0094] 对比例5:以实施例3相同的步骤配制,只是不加微米级颗粒,炭黑添加量不同。

[0095] 详细配方见表2。

[0096] 性能测试:

[0097] 1) 干擦测试:

[0098] 干擦测试在耐摩擦仪器5900Reciprocating Abraser(由Taber Industries制造)上进行。将待测试样剪裁成15厘米长、6厘米宽大小,然后用双面胶带粘贴到一块不锈钢片上,将不锈钢片固定在仪器的测试台上。之后在载重24.0N,接触面积2×2平方厘米,摩擦介质为棉布,摩擦速度60循环每分钟,摩擦次数1000个循环下进行测试。然后目测摩擦区域是否有明显划伤或脱落。如果有的话,则测试标识为“失败”;反之为“通过”。

[0099] 2) 溶剂擦拭测试:

[0100] 溶剂擦拭测试在耐摩擦仪器5900Reciprocating Abraser(由Taber Industries制造)上进行。将待测试样品剪裁成15厘米长、6厘米宽大小,然后用双面胶带粘贴到一块不锈钢片上,将不锈钢片固定在仪器的测试台上。之后在载重24.0N,接触面积2×2平方厘米,摩擦介质为棉布,摩擦速度60循环每分钟,将棉布浸透溶剂(乙酸乙酯、甲苯或异丙醇)后进行测试。记录测试区域出现明显划伤或脱落时的摩擦循环数。如果被摩擦区域在200个循环后都没有明显划伤或脱落的话,则停止测试,并记录测试循环次数为200。

[0101] 表2实施例及涂层耐擦拭测试结果

[0102]

	多元醇	多聚异氰酸酯	CB%重量百分比,以固含量计	微米高分子颗粒	高分子颗粒%重量百分比,以固含量计	触变剂%重量百分含量,以涂布液总重量计	基材	干擦	耐溶剂(循环数)		
									乙酸乙酯	甲苯	异丙醇
实施例 1	3050	N3390	14.4	8800UFP	14.5	0	PA37CH15	通过		200	
实施例 2	3050	N75	15.2	8800UFP	15.3	0	PA37CH15	通过		200	
实施例 3	3050:500N (90:10)	N3390	14.4	8800UFP	14.5	0	PA37CH15	通过		200	
实施例 4	3050:500N (90:10)	N75	15.0	8800UFP	15.0	0	PA37CH15	通过		200	
实施例 5	3050	N3390	14.4	8800UFP	5.1	0	PA37CH15	失败		200	
实施例 6	3050	N3390	14.4	8800UFP	10.0	0	PA37CH15	通过		200	
实施例 7	3050	N3390	14.4	8800UFP	14.5	0	PA37CH15	通过		200	
实施例 8	3050	N3390	14.4	8800UFP	20.1	0	PA37CH15	通过		200	
实施例 9	3050	N3390	14.4	8800UFP	25.1	0	PA37CH15	通过		200	
实施例 10	3050	N3390	14.4	8800UFP	30.0	0	PA37CH15	通过		200	
实施例 11	3050	N3390	14.4	8800UFP	35.2	0	PA37CH15	失败		200	
实施例 12	3050	N3390	14.4	8800UFP	40.3	0	PA37CH15	失败		200	
实施例 13	3050	N3390	14.1	8800UFP	29.8	4.2	PA37CH15	通过		200	
实施例 14	3050:500N (90:10)	N3390	14.6	8800UFP	14.7	5.2	PA37CH15	通过		200	
实施例 15	3050	N3390	14.4	MX-1500HF	14.5	0	PA37CH15	通过	140		
实施例 16	3050	N3390	14.4	MR-7HG	14.5	0	PA37CH15	通过	200		
实施例 17	3050	N3390	14.4	MX-1000	14.5	0	PA37CH15	通过	180		
实施例 18	3050	N3390	14.4	MR-500	14.5	0	PA37CH15	通过	80		
实施例 19	3050	N3390	14.4	MR-10HG	14.5	0	PA37CH15	通过		100	
实施例 20	3050:500N (90:10)	N3390	14.4	MR-10HG	14.5	0	PA37CH15	通过		100	

[0103]

实施例 21	3050.500N (90:10)	N3390	14.4	MR-10HG	20.1	0	PA37CH15	通过		100	
实施例 22	3050.500N (90:10)	N3390	14.4	MR-10HG	25.1	0	PA37CH15	通过		100	
实施例 23	3050.500N (90:10)	N3390	14.4	MR-10HG	30.0	0	PA37CH15	通过		200	
实施例 24	3050.500N (90:10)	N3390	14.4	MR-10HG	35.2	0	PA37CH15	通过		100	
实施例 25	3050.500N (90:10)	N3390	14.4	MR-10HG	40.3	0	PA37CH15	通过		100	
实施例 26	3050.500N (90:10)	N3390	14.4	MR-10HG	50.0	0	PA37CH15	通过		100	
实施例 27	3050.500N (90:10)	N3390	14.4	MR-10HG	60.2	0	PA37CH15	失败		100	
实施例 28	3050.500N (90:10)	N3390	14.4	MR-10HG	63.8	0	PA37CH15	失败		100	
实施例 29	3050	N3390	14.2	MR-10HG	14.4	5.5	PA37CH15	通过		200	
实施例 30	3050.500N (90:10)	N3390	14.3	MR-10HG	14.4	5.5	PA37CH15	通过		200	
实施例 31	3050.500N (90:10)	N3390	14.2	MR-10HG	20.5	4.6	PA37CH15	通过		100	
实施例 32	3050.500N (90:10)	N3390	14.4	MR-10HG	25.2	4.6	PA37CH15	通过		200	
实施例 33	3050	N3390	14.4	MTR-16H	14.3	0	PA37CH15	通过		200	
实施例 34	3050.500N (90:10)	N3390	14.2	MR-10HG	5.1	0	PA37CH15	通过	45	39	
实施例 35	3050.500N (90:10)	N3390	14.2	MR-10HG	10.1	0	PA37CH15	通过		60	
实施例 36	3050.500N (90:10)	N3390	14.2	KMR-3EA	14.4	0	PA37CH15	失败		30	
实施例 37	3050.Pripol 2033 (90:10)	N3390	14.2	MR-10HG	14.4	0	PA37CH15	通过		40	200
实施例 38	3050.T5650J (90:10)	N3390	14.3	MR-10HG	14.3	0	PA37CH15	通过		40	
实施例 39	3050.PTMG1000 (90:10)	N3390	14.3	MR-10HG	14.4	0	PA37CH15	通过		40	
实施例 40	3050	N3390	14.4	MR-2G	14.5	0	PA37CH15	失败		200	70
实施例 41	3050	N3390	14.4	KSR-8	14.5	0	PA37CH15	通过		100	
实施例 42	3050	N3390	14.4	BRS-17H	14.5	0	PA37CH15	通过		175	
实施例 43	3050	N3390	14.4	MZ-30H	14.5	0	PA37CH15	通过	100	200	
实施例 44	3050	N3390	14.4	KSR-8	5.1	0	PA37CH15	通过		80	
实施例 45	3050	N3390	14.3	KSR-8	30.5	0	PA37CH15	通过		200	
实施例 46	3050	N3390	14.3	KSR-8	60.0	0	PA37CH15	通过		160	
实施例 47	3050	N3390	14.4	BRS-17H	5.1	0	PA37CH15	通过		130	
实施例 48	3050	N3390	14.3	BRS-17H	30.5	0	PA37CH15	通过		110	

[0104]

实施例 49	3050	N3390	14.3	BRS-17H	60.0	0	PA37CH15	通过		95	
实施例 50	3050	N3390	14.3	KSR-8	50.0	0	PA37CH15	通过		65	
实施例 51	3050	N3390	14.2	KSR-8	55.1	0	PA37CH15	通过		95	
对比例 1	3050	N3390	14.4		0.0	0	PA37CH15	通过		35	
对比例 2	3050	N75	30.0		0.0	0	PA37CH15	通过		20	
对比例 3	3050:500N (90:10)	N75	30.0		0.0	0	PA37CH15	通过		30	
对比例 4	3050	N3390	28.9		0.0	0	PA37CH15	通过		20	
对比例 5	3050:500N (90:10)	N3390	28.9		0.0	0	PA37CH15	通过		30	

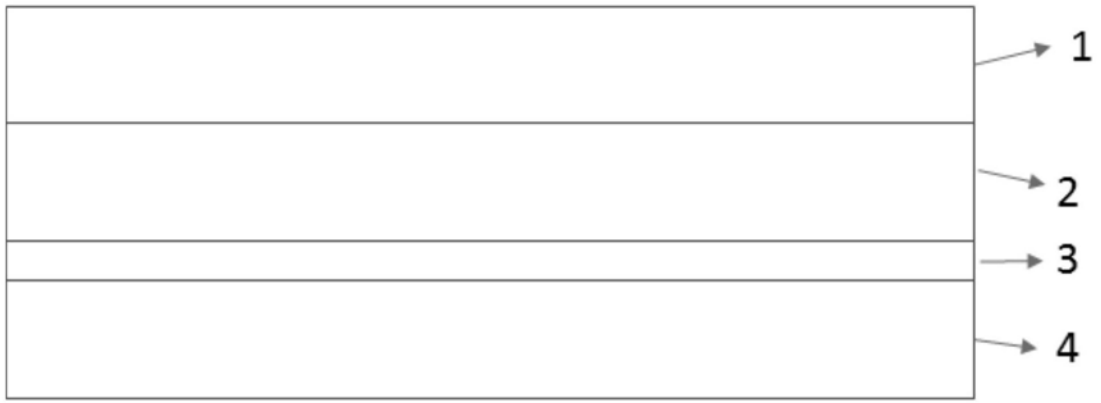


图1

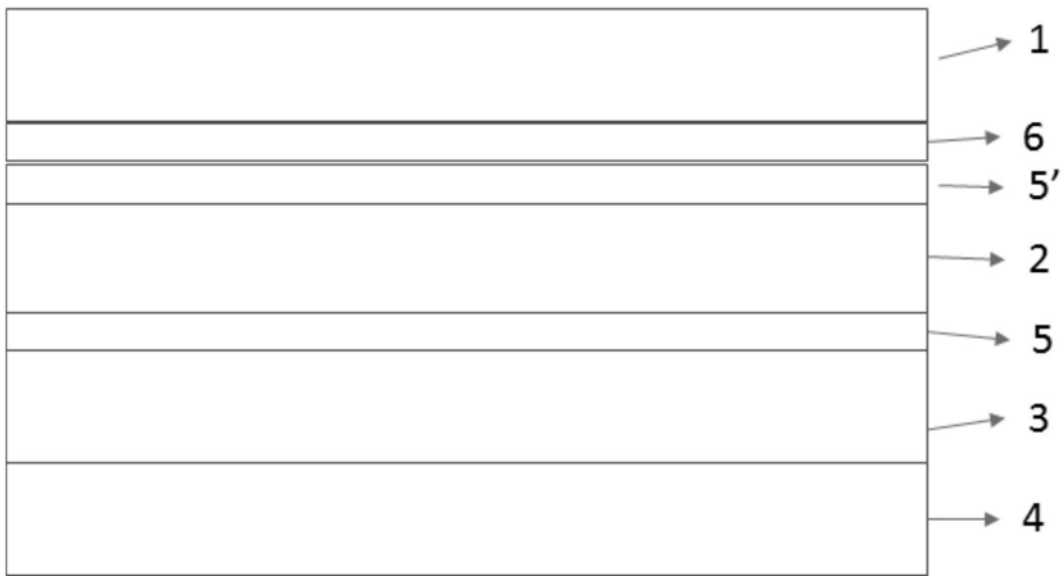


图2