



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101918212 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 27

(21) 申请号 200880122764. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 12. 22

B32B 27/08(2006. 01)

(30) 优先权数据

B32B 27/40(2006. 01)

10-2007-0137676 2007. 12. 26 KR

B32B 27/18(2006. 01)

C08G 18/66(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 3/00(2006. 01)

2010. 06. 25

C08K 5/00(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2008/087900 2008. 12. 22

US 2003/0003302 A1, 2003. 01. 02,

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 特开 2007-320093 A, 2007. 12. 13,

W02009/086246 EN 2009. 07. 09

CN 1664007 A, 2005. 09. 07,

(73) 专利权人 路博润高级材料公司

US 2003/0003302 A1, 2003. 01. 02,

地址 美国俄亥俄

CN 1060858 A, 1992. 05. 06,

审查员 张巍

(72) 发明人 H·Y·李 T·W·李 D·S·金

N·J·金 Y·W·金

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 夏正东

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

具有静电耗散性能的透明多层片材

(57) 摘要

公开了抗静电性能,以及透明性优异的透明多层片材。所述透明多层片材包括表面层和背层,所述表面层包含含氧化乙烯的导电性热塑性聚氨酯或聚脲树脂,所述背层与所述表面层附着到并包含透明不导电聚合物树脂。优选地,所述聚氨酯或聚脲树脂是以下物质的聚合产物:(a) 含氧化乙烯并与异氰酸酯基反应的聚醚系聚合物;(b) 芳族或脂族二异氰酸酯化合物;和(c) 含伯羟基或胺基的C2-C10扩链剂,并且所述透明不导电聚合物树脂选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯、二醇改性的聚环己烷对苯二甲酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、透明的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)和它们的混合物。

CN 101918212 B

1. 具有静电耗散性能的透明多层片材,所述片材包括:

由导电性热塑性聚氨酯或聚脲树脂构成的表面层,其中所述聚氨酯或聚脲树脂包含以下物质的聚合反应产物:(a) 包含主链中的氧化乙烯和能够与二异氰酸酯反应的醇(-OH)或胺(-NH₂)的两个端基的聚醚系聚合物;(b) 芳族或脂族二异氰酸酯化合物;和(c) 含伯羟基或胺基的 C2-C10 扩链剂;和

附着到所述表面层并由透明不导电聚合物树脂组成的背层;

其中透明多层片材还按 0.1-20 重量份的量包含呈无机或有机盐形式的静电耗散性能增强剂,基于 100 重量份聚醚系聚合物、二异氰酸酯化合物和扩链剂的总使用量;和

其中所述呈有机盐形式的静电耗散性能增强剂包含含氮阳离子和与其配位的阴离子,所述含氮阳离子选自吡啶鎓、吡嗪鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、咪唑鎓、噻唑鎓、噁唑鎓、三唑鎓和它们的混合物,所述阴离子选自 Cl、Br、F、HSO₄、H₂PO₄、NO₃、ClO₄、BF₄、PF₆、SbF₆、AsF₆、烷烃磺酸根、芳基磺酸根和烷芳基磺酸根、全氟烷烃磺酸根、氰基全氟烷烃磺酰基酰胺、双(氰基)氟代烷烃磺酰基甲基化物、双(全氟烷烃磺酰基)酰亚胺、双(全氟烷烃磺酰基)甲基化物、三(全氟烷烃磺酰基)甲基化物和它们的混合物。

2. 根据权利要求 1 的透明多层片材,其中所述聚醚系聚合物具有 500-10,000 的数均分子量 Mn。

3. 根据权利要求 1 的透明多层片材,其中所述二异氰酸酯化合物选自 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯 HDI、4,4- 二环己基甲烷二异氰酸酯、3- 异氰酸酯基甲基-3,5,5- 三甲基环己基异氰酸酯、1,4- 环己基二异氰酸酯、2,2,4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,4- 亚苯基二异氰酸酯、2,4- 甲苯二异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯、2,2'- 亚甲基二苯基二异氰酸酯、2,4'- 亚甲基二苯基二异氰酸酯、4,4'- 亚甲基二苯基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯和它们的混合物。

4. 根据权利要求 1 的透明多层片材,其中所述扩链剂选自乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,10- 癸二醇、2,2- 二甲基-1,3- 丙二醇、1,4- 环己烷二甲醇、氢醌双(2- 羟乙基)醚、1,6- 己二醇和新戊二醇、1,2- 亚丙基二胺、1,3- 亚丙基二胺、异佛尔酮二胺、亚乙基二胺、N- 甲基亚丙基-1,3- 二胺、N,N'- 二亚甲基二胺和它们的混合物。

5. 根据权利要求 1 的透明多层片材,其中所述二异氰酸酯化合物按 0.90mol-1.10mol 的量使用,基于 1.0mol 的扩链剂和聚醚系聚合物的总量。

6. 根据权利要求 1 的透明多层片材,其中所述扩链剂按 0.1mol-30mol 的量使用,基于 1mol 聚醚系聚合物。

7. 根据权利要求 1 的透明多层片材,其中所述呈无机盐形式的静电耗散性能增强剂选自高氯酸锂、六氟磷酸锂、六氟砷酸锂、碘化锂、溴化锂、硫氰酸锂、硝酸锂、硫化锂、三(三氟甲基磺酰基)甲基化锂、三氟甲烷磺酸锂盐、(双)三氟甲烷磺酰亚胺锂、(双)全氟乙烷磺酰胺锂、5- 锂磺基间苯二甲酸、3,5- 二碘-2- 羟基苯甲酸锂盐、3,5- 二碘水杨酸锂盐、β- 羟基丙酮酸锂盐水合物、氨基甲酰基磷酸二锂盐、对甲苯亚磺酸锂盐、聚(乙烯-共聚-甲基丙烯酸)锂盐、无水甲苯-4- 亚磺酸锂盐和它们的混合物。

8. 根据权利要求 1 的透明多层片材,其中所述透明不导电聚合物树脂选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯、二醇改性的聚环己烷对苯二甲酸酯、聚甲

基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、透明的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯和它们的混合物。

9. 根据权利要求 1 的透明多层片材,其中所述表面层具有 0.05-3mm 的厚度,所述背层具有 0.05-10mm 的厚度。

10. 根据权利要求 1 的透明多层片材,它具有所述表面层分别附着在所述背层的每一面上的形式。

11. 具有静电耗散性能的透明多层片材,所述片材包括:

包含导电性热塑性聚氨酯或聚脲树脂的表面层,其中所述聚氨酯或聚脲树脂包含以下物质的聚合反应产物:(a) 包含主链中的氧化乙烯和能够与二异氰酸酯反应的醇(-OH)或胺(-NH₂)的两个端基的聚醚系聚合物;(b) 芳族或脂族二异氰酸酯化合物;和(c) 含伯羟基或胺基的 C2-C10 扩链剂;和

附着到所述表面层并包含透明不导电聚合物树脂的背层;

其中透明多层片材还按 0.1-20 重量份的量包含呈无机或有机盐形式的静电耗散性能增强剂,基于 100 重量份聚醚系聚合物、二异氰酸酯化合物和扩链剂的总使用量;和

其中所述呈有机盐形式的静电耗散性能增强剂包含含氮阳离子和与其配位的阴离子,所述含氮阳离子选自吡啶鎓、吡嗪鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、咪唑鎓、噻唑鎓、噁唑鎓、三唑鎓和它们的混合物,所述阴离子选自 Cl、Br、F、HSO₄、H₂PO₄、NO₃、ClO₄、BF₄、PF₆、SbF₆、AsF₆、烷烃磺酸根、芳基磺酸根和烷芳基磺酸根、全氟烷烃磺酸根、氰基全氟烷烃磺酰基酰胺、双(氰基)氟代烷烃磺酰基甲基化物、双(全氟烷烃磺酰基)酰亚胺、双(全氟烷烃磺酰基)甲基化物、三(全氟烷烃磺酰基)甲基化物和它们的混合物。

12. 具有静电耗散性能的透明多层片材,所述片材包括:

包含导电性热塑性聚氨酯或聚脲树脂的表面层,其中所述聚氨酯或聚脲树脂包含以下物质的聚合反应产物:(a) 包含主链中的氧化乙烯和能够与二异氰酸酯反应的醇(-OH)或胺(-NH₂)的两个端基的聚醚系聚合物;(b) 芳族或脂族二异氰酸酯化合物;和(c) 含伯羟基或胺基的 C2-C10 扩链剂;和

附着到所述表面层并包含透明不导电聚合物树脂的背层;

其中透明多层片材还按 0.1-20 重量份的量包含呈无机或有机盐形式的静电耗散性能增强剂,基于 100 重量份聚醚系聚合物、二异氰酸酯化合物和扩链剂的总使用量;和

其中所述呈有机盐形式的静电耗散性能增强剂包含含氮阳离子和与其配位的阴离子。

具有静电耗散性能的透明多层片材

[0001] 详细描述

技术领域

[0002] 本发明涉及透明多层片材,更尤其涉及抗静电性能,以及透明性优异的透明多层片材。

背景技术

[0003] 静电荷产生并积累在大多数塑料表面上。因为塑料材料具有低导电率,所以它们具有强的在其上积累静电荷的倾向,这引起与塑料的加工和应用有关的各种问题。例如,当膜由具有低导电率的塑料材料制成时,静电荷不但导致所得膜之间的强粘附并因此使得难以进行接下来的加工,而且由于灰尘等附着于其上而降低膜的适销性。具体来说,因为电气/电子工业中使用的许多部件可能甚至被非常少量的静电荷损害,所以这些部件的存储、运输和装配过程中最重要的事情是调节静电荷的产生和耗散。

[0004] 已经开发了各种静电耗散材料来抑制静电荷的产生和累积。例如,早就使用通过将呈低分子量阳离子或阴离子形式的抗静电剂添加到各种聚合物材料中来获得静电耗散性能的方法。然而,低分子量抗静电剂具有的问题是它由于低耐热性而在聚合物树脂加工的高温条件下受损害,并因此静电耗散性能退化。此外,当低分子量抗静电剂与聚合物树脂具有差的相容性时,存在的问题是因为低分子量抗静电剂洗脱到表面上所以静电耗散性能随着时间退化。作为抑制静电荷的产生和累积的另一种方法,开发了这样一种方法,其中将本征导电性聚合物(ICP)与粘结剂材料一起溶解在溶剂中,然后用所得溶液涂覆塑性表面。然而,这种方法具有的问题在于,不但因为涂在塑性表面上的ICP容易地从该表面脱掉而使导电率容易地损失,而且ICP具有大约数十微米的非常薄的厚度,并因此涂层表面在热成型期间破裂等而产生静电荷积累在其中的热点。作为抑制静电荷的产生和累积的又一种方法,存在将有机或无机填料,例如金属或炭黑与聚合物树脂混合制备聚合物复合树脂组合物的方法,但是这种方法也具有问题,因为必须使用过量的填料(超过10重量%,基于聚合物树脂的总重量)来获得足够的静电耗散性能,这导致聚合物复合树脂组合物的机械性能,例如冲击强度的退化。具体来说,当含炭黑的聚合物复合树脂组合物用于包装容器和类似物时,炭黑被洗脱而污染该包装容器中的产品的表面。

[0005] 为了解决上述问题,还开发了将本征耗散性聚合物(IDP)与另一种树脂共混的方法,但是这种方法具有缺陷,因为该复合树脂的透明性由于IDP和另一种树脂间的折射率差异而退化,并因此该方法难以应用于要求透明性的用途。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 因此,本发明的目的是提供抗静电性能,以及透明性优异的透明多层片材。

[0008] 本发明的另一个目的是提供透明多层片材,其中几乎没有抗静电剂洗脱的担忧,

因为没有使用低分子量抗静电剂,并且其中几乎没有导电聚合物层和不导电聚合物层间的脱离,因为它们间的相容性优异。

[0009] 技术解决方案

[0010] 为了达到这些目的,根据本发明一个方面,提供了具有静电耗散性能的透明多层片材,所述片材包括表面层和背层,所述表面层包含含氧化乙烯的导电性热塑性聚氨酯或聚脲树脂,所述背层附着到所述表面层并包含透明不导电聚合物树脂。

[0011] 优选地,所述聚氨酯或聚脲树脂包含以下物质的聚合产物:(a) 含氧化乙烯并与异氰酸酯基反应的聚醚系聚合物;(b) 芳族或脂族二异氰酸酯化合物;和(c) 含伯羟基或胺基的 C2-C10 扩链剂,并且所述透明不导电聚合物树脂选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯、二醇改性的聚环己烷对苯二甲酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、透明的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 和它们的混合物。此外,优选所述表面层具有 0.05-3mm 的厚度,所述背层具有 0.05-10mm 的厚度。优选地,所述透明多层片材呈表面层分别附着于其每一面上的背层形式。

[0012] 有利效果

[0013] 根据本发明的透明多层片材不但具有优异的透明性,而且具有持久且突出的静电耗散性能。此外,本发明的透明多层片材具有导电聚合物层和不导电聚合物层间的良好相容性,这导致它们之间降低的脱离。

[0014] 发明的模式

[0015] 现将详细地参考本发明。

[0016] 根据本发明的具有静电耗散性能的透明多层片材包括表面层和背层,该表面层包含含氧化乙烯的热塑性聚氨酯或聚脲树脂,是透明的,并且具有静电耗散性能;该背层与该表面层附着,并包含不具有静电耗散性能的透明聚合物树脂。

[0017] 构成根据本发明的透明多层片材的表面层的聚氨酯或聚脲是具有半永久静电耗散性能的树脂,即本征耗散性聚合物 (IDP) 树脂,并包含以下物质的聚合产物:(a) 含氧化乙烯并与异氰酸酯基反应的聚醚系聚合物;(b) 芳族或脂族二异氰酸酯化合物;和(c) 含伯羟基或胺基的 C2-C10 扩链剂。上面 (a) 中所提及的聚醚系聚合物具有含氧化乙烯基的主链,和含能够与二异氰酸酯反应的醇 (-OH) 或胺 (-NH₂) 的两个端基。可以使用呈均聚物形式的线性聚合物(其主链仅包含氧化乙烯)、呈共聚物形式的线性聚合物(其主链包含氧化乙烯单体及其它种类的单体)或它们的混合物作为所述聚醚系聚合物。可与氧化乙烯共聚合的其它种类的单体包括氧化 1,2- 丙烯、氧化 1,3- 丙烯、表氯醇、氧化 1,2- 丁烯、氧化 1,3- 丁烯、氧化苯乙烯、烯丙基缩水甘油基、正丁基缩水甘油醚、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、2- 乙基己基缩水甘油醚、它们的混合物和类似物。所述聚醚系聚合物具有大约 500-10,000, 优选大约 600-4,000, 更优选大约 1,000-2,000 的数均分子量 (Mn)。当所述聚醚系聚合物具有小于 500 的数均分子量时,聚合的树脂的静电耗散性能退化。相反,当聚醚系聚合物具有超过 10,000 的数均分子量时,聚氨酯聚合中可能存在困难。此外,当氧化乙烯单体及其它种类的单体形成共聚物时,希望氧化乙烯单体按 10 摩尔%或更多,例如,10-80 摩尔%, 优选 30 摩尔%或更多,更优选 50 摩尔%或更多存在,基于全部单体。如果氧化乙烯单体的含量太少,则存在对聚合物树脂导电率退化的担忧。相反,如果氧化乙烯单体的含量太大,则存在这样的担忧,即可能不能足够地获得其它种类单体的添加对物理

性能的作用。因为聚醚系聚合物的氧化乙烯极性基团可以形成亲水性聚合物,所以所述聚醚系聚合物具有半永久性且优异的电导率。

[0018] 上面 (b) 中所提及的芳族或脂族二异氰酸酯化合物的具体实例包括芳族异氰酸酯,例如 1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、4,4'-二环己甲烷二异氰酸酯 (H_{12} MDI)、3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯 (IPDI)、1,4-环己基二异氰酸酯 (CHDI) 和 2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMDI);和脂族异氰酸酯,例如 1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯和它们的混合物;2,2'-亚甲基二苯基二异氰酸酯、2,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯、4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯和它们的混合物;和萘二异氰酸酯,它们都可以单独地或与其它结合地使用。优选使用 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯或 1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 作为二异氰酸酯化合物。

[0019] 上面 (c) 中所提及的扩链剂,即使聚合物树脂的主链延长的材料,是含 2-10 个碳原子的并在其两个端基含伯羟基或胺基的化合物。所述扩链剂的实例包括二醇,例如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,10-癸二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-环己烷二甲醇、氢醌双(2-羟乙基)醚、1,6-己二醇和新戊二醇;和二胺,例如 1,2-亚丙基二胺、1,3-亚丙基二胺、异佛尔酮二胺、亚乙基二胺、N-甲基亚丙基-1,3-二胺和 N,N'-二亚甲基二胺,它们都可以单独地或与其它结合地使用。优选使用 1,4-丁二醇作为扩链剂。扩链剂按 0.1mol-30mol,优选 0.1mol-10mol,更优选 0.1mol-5mol 的量使用,基于 1mol 聚醚系聚合物。此外,二异氰酸酯化合物按 0.90mol-1.10mol 优选 0.92mol-1.05mol,更优选 0.90mol-1.02mol 的量存在,基于 1.0mol 的扩链剂和聚醚系聚合物的总量(即,扩链剂+聚醚系聚合物)。至于这一点,如果扩链剂和二异氰酸酯的含量不在上述范围内,则存在这样的担忧,即所制备的聚合物的性能退化,或聚合物的聚合不适合地达到。

[0020] 可以通过典型的聚氨酯或聚脲聚合方法制备本征耗散性聚合物 (IDP) 树脂。例如,它可以通过一次完成的聚合方法制备,其中使含氧化乙烯的聚醚系聚合物、二异氰酸酯化合物和扩链剂彼此同时地反应,或可以如下制备:将所述聚醚系聚合物与扩链剂共混,然后使该混合物与二异氰酸酯化合物反应。如果有必要的话,可以如下制备 IDP 树脂,即聚氨酯或聚脲:使聚醚系聚合物与二异氰酸酯反应以获得预聚物,然后使所获得的预聚物与扩链剂反应。

[0021] 此外,为了提高聚合物树脂的静电耗散性能(导电性),IDP 树脂还可以按 0.1-20 重量份的量包括呈无机或有机盐形式的静电耗散性能增强剂,基于 100 重量份聚醚系聚合物、二异氰酸酯化合物和扩链剂的总量。可以通过在聚合物树脂的聚合期间添加或与聚合的聚合物树脂物理混合而将静电耗散性能增强剂分散在聚合物树脂的主链中。至于这一点,如果基于 100 重量份聚醚系聚合物、二异氰酸酯化合物和扩链剂的总使用量按小于 0.1 重量份的量使用呈无机或有机盐形式的静电耗散性能增强剂,则增强静电耗散性能或导电性的效果不显著。相反,如果按超过 20 重量份的量使用静电耗散性能增强剂,则不但增强静电耗散性能或导电性的效果方面的提高不显著,而且产物成本提高并且当过量使用静电耗散性能增强剂时,该树脂的机械性能可能降低。

[0022] 呈无机盐形式的静电耗散性能增强剂的实例包括高氯酸锂 ($LiClO_4$)、六氟磷酸锂 ($LiPF_6$)、六氟砷酸锂 ($LiASF_6$)、碘化锂 (LiI)、溴化锂 (LiBr)、硫氰酸锂 (LiSCN)、硝酸

锂 (LiNO_3)、硫化锂 (Li_2S)、三(三氟甲基磺酰基)甲基化锂 ($\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$)、三氟甲烷磺酸锂盐 (LiSO_3CF_3)、(双)三氟甲烷磺酰亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)、(双)全氟乙烷磺酰胺锂 ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$)、5-锂磺基间苯二甲酸、3,5-二碘-2-羟基苯甲酸锂盐、3,5-二碘水杨酸锂盐、 β -羟基丙酮酸锂盐水合物、氨基甲酰基磷酸二锂盐、对甲苯亚磺酸锂盐、聚(乙烯-共聚-甲基丙烯酸)锂盐、无水甲苯-4-亚磺酸锂盐等等,它们都可以单独地或与其它结合地使用。优选使用(双)三氟甲烷磺酰胺锂 ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) 或(双)全氟乙烷磺酰胺锂 ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$)。

[0023] 包含含氮阳离子和与其配位的阴离子的离子盐可以用作呈有机盐形式的静电耗散性能增强剂。含氮阳离子的实例包括吡啶鎓、哒嗪鎓、嘧啶鎓、吡嗪鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、噻唑鎓、噁唑鎓、三唑鎓等,它们都可以单独地或与其它结合地使用。优选使用咪唑鎓。与前述含氮阳离子弱配位的阴离子的实例包括无机阴离子,例如 Cl^- 、 Br^- 、 F^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、烷烃磺酸根、芳基磺酸根和烷芳基磺酸根;和氟代有机阴离子,全氟烷烃磺酸根、氰基全氟烷烃磺酰基酰胺、双(氰基)氟代烷烃磺酰基甲基化物、双(全氟烷烃磺酰基)酰亚胺、双(全氟烷烃磺酰基)甲基化物和三(全氟烷烃磺酰基)甲基化物,它们都可以单独地或与其它结合地使用。优选使用氟代有机阴离子。使用各种类型的混合器,例如螺杆挤出机的物理混合,或在树脂聚合期间的添加可以用作将呈无机或有机盐形式的静电耗散性能增强剂分散在聚合物树脂中的方法。

[0024] 构成根据本发明的透明多层片材的背层的聚合物树脂是透明的,但是没有静电耗散性能(即是不导电的)。这种透明不导电聚合物树脂的实例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PETG)、二醇改性的聚环己烷对苯二甲酸酯(PCTG)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)、透明的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(透明的ABS)等,它们都可以单独地或与其它结合地使用。

[0025] 根据本发明的透明多层片材可以通过各种典型的方法制造,并且可以示例性地通过使用主挤出机和共挤出机的共挤出制造。根据本发明的透明多层片材可以呈各种形式,例如,表面层和背层彼此附着的形式,表面层分别附着于背层每一面上的形式(即,表面层-背层(中层)-表面层结构)等。根据本发明的透明多层片材的总厚度可以根据其用途改变,但是通常为0.5-10mm,优选1-8mm。表面层的厚度为0.05-3mm,优选0.1-2mm,更优选0.2-1mm。此外,背层或中层的厚度为0.05-10mm,优选0.1-8mm,更优选1-6mm。至于这一点,当表面和背层的厚度不在上述范围内时,存在这样的担忧:不可能同时改进片材的透明性和抗静电性能,或片材的物理性能退化。根据本发明的透明多层片材可以用作要求透明性并对静电敏感的电气/电子部件的包装材料和用作半导体工厂的清洁室的面板。

[0026] 下文中,将经由本发明的优选的实施方案和对比实施例详细地描述本发明。然而,以下实施例仅是说明性的,并且本发明的范围不应该理解为限于此。

[0027] 对比实施例 1:聚氨酯的聚合

[0028] 将 62.9 重量%具有 1000 的数均分子量的聚己二酸丁二醇酯二醇(PBA)、31.5 重量% 4,4-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MDI)和 5.6 重量% 1,4-丁二醇装入连续反应挤出机(Werner & Pfleiderer ZSK 58 双轴挤出机),该挤出机具有等于总螺杆长度的 30%的捏合段,然后在 190-220°C 下使热塑性聚氨酯树脂聚合。在聚合期间使螺杆在 300rpm 下旋转,并使用 150ppm 二月桂酸二丁锡作为催化剂。通过使用造粒机将在该连续反应挤出机中聚合

的聚氨酯树脂成型成粒料,并通过使用除湿干燥器(Conair SC60,进口空气露点 = -50°C) 在 70°C 下干燥所成型的粒料干燥 5 小时。在通过使用注射模塑机将这样成型的粒料模塑成四边形试样 ($150\text{mm}\times 150\text{mm}\times 2\text{mm}$) 后,让试样在 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的温度和 $50\pm 15\%$ 的相对湿度的条件下保持 24 小时,然后通过电阻率测定仪根据 ASTM D-257 标准进行表面电阻率测量,结果示于下面表 1 中。

[0029] 对比实施例 2:聚氨酯的聚合

[0030] 用和对比实施例 1 中的描述相同的方式制备试样,然后进行表面电阻率测量,不同之处在于使用 60.9 重量%具有 1000 的数均分子量的聚丁二醇 (PTMG)、32.8 重量% 4,4-亚甲基双(苯基异氰酸酯) (MDI) 和 6.3 重量% 1,4-丁二醇。测量结果示于下表 1 中。

[0031] 制备实施例 1:聚氨酯的聚合

[0032] 用和对比实施例 1 中的描述相同的方式制备试样,然后进行表面电阻率测量,不同之处在于使用 64.3 重量%具有 1500 的数均分子量的聚乙二醇 (PEG)、29.4 重量% 4,4-亚甲基双(苯基异氰酸酯) (MDI) 和 6.3 重量% 1,4-丁二醇。测量结果示于下表 1 中。

[0033] 制备实施例 2:聚氨酯的聚合

[0034] 用和对比实施例 1 中的描述相同的方式制备试样,然后进行表面电阻率测量,不同之处在于使用 64.0 重量%具有 1500 的数均分子量的聚乙二醇 (PEG)、25.9 重量%六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 和 10.1 重量% 1,4-丁二醇。测量结果示于下表 1 中。

[0035] 制备实施例 3:聚氨酯的聚合

[0036] 用和对比实施例 1 中的描述相同的方式制备试样,然后进行表面电阻率测量,不同之处在于使用 (A) 64.3 重量%具有 1500 的数均分子量的聚乙二醇 (PEG)、(B) 29.4 重量% 4,4-亚甲基双(苯基异氰酸酯) (MDI) 和 (C) 6.3 重量% 1,4-丁二醇,并按 2.5 重量份的量添加(双)全氟乙烷磺酰亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$),基于 100 份上述化合物 (A+B+C) 的总量。测量结果示于下表 1 中。

[0037] 制备实施例 4:聚氨酯的聚合

[0038] 用和对比实施例 1 中的描述相同的方式制备试样,然后进行表面电阻率测量,不同之处在于使用 (A) 64.0 重量%具有 1500 的数均分子量的聚乙二醇 (PEG)、(B) 25.9 重量%六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 和 (C) 10.1 重量% 1,4-丁二醇,并按 1.0 重量份的量添加(双)全氟乙烷磺酰亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$),基于 100 份上述化合物 (A+B+C) 的总量。测量结果示于下表 1 中。

[0039] 制备实施例 5:聚氨酯的聚合

[0040] 用和对比实施例 1 中的描述相同的方式制备试样,然后进行表面电阻率测量,不同之处在于 (A) 78.2 重量%具有 1500 的数均分子量的聚乙二醇 (PEG), (B) 18.3 重量%六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 和 (C) 10.1 重量%乙二醇,并按 2.0 重量份的量添加含咪唑鎓基阳离子和(双)全氟乙烷磺酰亚胺 ($\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$) 基阴离子的有机盐,基于 100 份上述化合物 (A+B+C) 的总量。测量结果示于下表 1 中。

[0041] 表 1

[0042]

	Com. Ex. 1	Com. Ex. 2	Pre. Ex. 1	Pre. Ex. 2	Pre. Ex. 3	Pre. Ex. 4	Pre. Ex. 5
PBA, Mw = 1000	62.9	-	-	-	-	-	-
PTMG, Mw = 1000	-	60.9	-	-	-	-	-
PEG, Mw+1500	-	-	64.3	64.0	64.3	64.0	78.2
MDI	31.5	32.8	29.4	-	29.4	-	-
HDI	-	-	-	25.9	-	25.9	18.3
1,4- 丁二醇	5.6 -	6.3 -	6.3 -	10.1 -	6.3 -	10.1	-
乙二醇	-	-	-	-	-	-	3.5
LiN(SO ₂ C ₂ F ₅) ₂	-	-	-	-	2.5	1.0	-
咪唑鎓 +N(SO ₂ C ₂ F ₅) ₂	-	-	-	-	-	-	2.0
表面电阻率 (Ω/sq.)	3.2 E13	1.8 E13	2.4 E11	6.1E9	5.4E7	2.7E7	7.5E7

[0043] 从表 1 可以看出,在制备实施例 1-5 中使用聚乙二醇制备的热塑性聚氨酯树脂显示比使用聚己二酸丁二醇酯二醇(对比实施例 1)或聚丁二醇(对比实施例 2)制备的热塑性聚氨酯树脂低的表面电阻率,并因此抗静电性能是优异的。具体来说,可以证实,当其中含有锂盐,例如(双)全氟乙烷磺酰亚胺锂,或咪唑鎓基有机盐时,聚氨酯的电性能得到出奇高地改进。

[0044] 对比实施例 3:具有三层结构的片材的制造

[0045] 使用具有共挤出机的片材挤出机制造具有三层结构的透明片材,其中对比实施例 1 中的热塑性聚氨酯树脂构成该片材每一面上的表面层且二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PETG)树脂构成中层。该透明三层片材的总厚度为大约 3mm,构成每个表面层的聚氨酯树脂的厚度为大约 0.3mm,构成中层的二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂的厚度为大约 2.4mm。使用这样制造的片材制备四边形状试样(50mm×50mm×3mm),然后通过雾度计根据

ASTM D-1003 标准进行透光率测量。此外,在制备另一个四边形试样 (150mm×150mm×3mm) 后,在 23±1℃ 的温度和 50±15% 的相对湿度的条件下保持试样 24 小时,然后通过电阻率测定仪根据 ASTM D-257 标准进行表面电阻率测量。上述测量结果示于下表 2 中。

[0046] 对比实施例 4:具有三层结构的片材的制造

[0047] 用和对比实施例 3 中的描述相同的方式制备试样,然后进行透光率测量,不同之处在于对比实施例 2 中的热塑性聚氨酯树脂构成表面层,且二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂构成中层。测量结果示于下表 2 中。

[0048] 实施例 1:具有三层结构的片材的制造

[0049] 用和对比实施例 3 中的描述相同的方式制备试样,然后进行透光率测量,不同之处在于制备实施例 1 中的热塑性聚氨酯树脂构成表面层,且二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂构成中层。测量结果示于下表 2 中。

[0050] 实施例 2:具有三层结构的片材的制造

[0051] 用和对比实施例 3 中的描述相同的方式制备试样,然后进行透光率测量,不同之处在于制备实施例 2 中的热塑性聚氨酯树脂构成表面层,且二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂构成中层。测量结果示于下表 2 中。

[0052] 实施例 3:具有三层结构的片材的制造

[0053] 用和对比实施例 3 中的描述相同的方式制备试样,然后进行透光率测量,不同之处在于制备实施例 3 中的热塑性聚氨酯树脂构成表面层,且二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂构成中层。测量结果示于下表 2 中。

[0054] 实施例 4:具有三层结构的片材的制造

[0055] 用和对比实施例 3 中的描述相同的方式制备试样,然后进行透光率测量,不同之处在于制备实施例 4 中的热塑性聚氨酯树脂构成表面层,且二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂构成中层。测量结果示于下表 2 中。

[0056] 实施例 5:具有三层结构的片材的制造

[0057] 用和对比实施例 3 中的描述相同的方式制备试样,然后进行透光率测量,不同之处在于制备实施例 5 中的热塑性聚氨酯树脂构成表面层,且二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂构成中层。测量结果示于下表 2 中。

[0058] 实施例 6:具有三层结构的片材的制造

[0059] 用和对比实施例 3 中的描述相同的方式制备试样,然后进行透光率测量,不同之处在于制备实施例 3 中的热塑性聚氨酯树脂构成表面层,且二醇改性的聚环己烷对苯二甲酸酯 (PCTG) 树脂构成中层。测量结果示于下表 2 中。

[0060] 实施例 7:具有三层结构的片材的制造

[0061] 用和对比实施例 3 中的描述相同的方式制备试样,然后进行透光率测量,不同之处在于制备实施例 3 中的热塑性聚氨酯树脂构成表面层,且聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 树脂构成中层。测量结果示于下表 2 中。

[0062] 表 2

[0063]

	表面层	中层	透光率	表面电阻率 ($\Omega/\text{sq.}$)
Com. Ex. 3	对比实施例 1 中的聚氨酯	PETG	83	3.8E13
Com. Ex. 4	对比实施例 2 中的聚氨酯	PETG	83	1.5E13
Ex. 1	制备实施例 1 中的聚氨酯	PETG	87	3.5E11
Ex. 2	制备实施例 2 中的聚氨酯	PETG	84	8.3E9
Ex. 3	制备实施例 3 中的聚氨酯	PETG	87	4.2E7
Ex. 4	制备实施例 4 中的聚氨酯	PETG	84	3.1E7
Ex. 5	制备实施例 5 中的聚氨酯	PETG	85	8.3E7
Ex. 6	制备实施例 3 中的聚氨酯	PCTG	90	5.3E7
Ex. 7	制备实施例 3 中的聚氨酯	PMMA	91	3.9E7

[0064] 如表 2 所示,具有由氨基甲酸酯制成的表面层和由透明聚合物树脂制成的中层的多层(三层)片材的透明性优异。具体来说,当使用聚乙二醇制备的热塑性聚氨酯树脂用作表面层(在实施例 1-7 的情况下)时,片材具有低表面电阻率,并因此具有优胜的静电耗散性能。此外,当片材含有锂盐,例如(双)全氟乙烷磺酰亚胺锂,或咪唑鎓基有机盐时,其电性能得到出奇高地改进。

[0065] 虽然出于说明性目的描述了本发明的示例性实施方案,但是本领域的技术人员应理解在不脱离由所附的权利要求书所公开的本发明的范围和精神的前提下还可以作出各种修改、增补和置换。