



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1578729 B

(45) 授权公告日 2010.12.22

(21) 申请号 02821671.7

(22) 申请日 2002.10.31

(30) 优先权数据

60/336,449 2001.10.31 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2004.04.29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2002/034991 2002.10.31

(87) PCT申请的公布数据

W02003/037648 EN 2003.05.08

(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 M·A·约翰逊

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 周承泽

(51) Int. Cl.

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0978374 A, 2000.02.09, 全文.

GB 1512084 A, 1978.05.24, 全文.

CN 1270612 A, 2000.10.18, 全文.

US 5196246 A, 1993.03.23, 全文.

审查员 陈秀娟

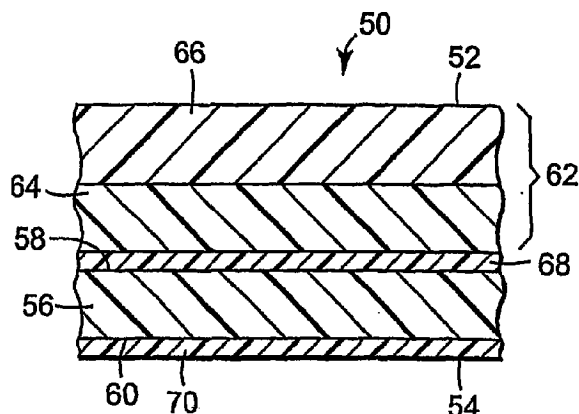
权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图 8 页

(54) 发明名称

交联底胶组合物及其在可热成形膜中的应用

(57) 摘要

提供了一种底胶层和包含所述底胶层的可热成形膜。所述底胶层包含交联粘性聚合物，所述聚合物具有一个半结晶区和一个极性区。所述交联粘性聚合物在最大伸长量上具有的拉伸强度小于未交联的同类粘性聚合物的拉伸强度。所述底胶层可以是可热成形膜的外层，可以位于可热成形膜其他两个层之间，或者二者兼而有之。所述底胶层在热成形过程中可与模表面接触。



1. 一种包含一个底胶层和至少一个其它层的可热成形膜,所述底胶层包含交联粘性聚合物,所述聚合物具有一个半结晶区和一个极性区,所述交联粘性聚合物在最大伸长量上具有的拉伸强度小于未交联的同类粘性聚合物的拉伸强度;所述至少一层其它层包括:(i) 厚度为 50-2500 埃的含金属的装饰层;(ii) 构成所述可热成形膜外表面的保护层;所述保护层包括交联聚氨酯或分散在丙烯酸树脂中的热塑性氟化聚合物;或者(iii) 同时包括(i)和(ii)。

2. 权利要求 1 所述可热成形膜,其特征在于所述其它层包括含金属的装饰层,所述底胶层靠近所述含金属的装饰层。

3. 权利要求 1 所述可热成形膜,其特征在于所述至少一个其它层包括含金属装饰层和保护层,所述含金属装饰层位于所述底胶层和保护层之间。

4. 权利要求 1 所述可热成形膜,其特征在于所述至少一个其它层包括含金属装饰层,所述含金属装饰层位于所述第一个底胶层和第二个底胶层之间。

5. 权利要求 1 所述的可热成形膜,其特征在于所述至少一个其它层包括所述保护层,所述保护层包括交联聚氨酯。

6. 权利要求 5 所述的可热成形膜,其特征在于所述保护层包括水基聚氨酯,所述可热成形膜还包括放置在所述保护层和所述底胶层之间的溶剂基聚氨酯内层。

7. 权利要求 1-6 中任一项所述可热成形膜,其特征在于所述交联粘性聚合物是可共聚合物的反应产物,所述可共聚化合物包括第一单体和第二单体,所述第一单体是烯键不饱和烯烃单体,所述第二单体包括丙烯酸、丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、丙烯酸盐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、甲基丙烯酸盐或它们的混合物。

8. 一种可热成形膜,它包括底胶层和至少一个其它层,所述底胶层包含交联粘性聚合物,所述聚合物具有一个半结晶区和一个极性区,所述交联粘性聚合物在最大伸长量上具有的拉伸强度小于未交联的同类粘性聚合物的拉伸强度;所述至少一层其它层包括:(i) 装饰层;(ii) 透明保护层;所述底胶层放置在所述装饰层和所述保护层之间。

9. 权利要求 8 所述的可热成形膜,其特征在于所述装饰层是含金属层。

10. 权利要求 8 所述的可热成形膜,其特征在于所述装饰层包括至少一层交联聚氨酯保护层或分散在丙烯酸树脂中的热塑性氟化聚合物保护层。

11. 权利要求 8 所述的可热成形膜,其特征在于所述保护层包括交联聚氨酯。

12. 权利要求 8-11 中任一项所述的可热成形膜,其特征在于所述保护层包括水基聚氨酯,所述可热成形膜还包括一层置于所述保护层和所述底胶层之间的溶剂基聚氨酯内层。

13. 一种可热成形膜,它包含:

至少一层底胶层,所述底胶层包含交联粘性聚合物,所述聚合物具有一个半结晶区和一个极性区,所述交联粘性聚合物在最大伸长量上具有的拉伸强度小于未交联的同类粘性聚合物的拉伸强度,所述交联粘性聚合物是可共聚合物的反应产物,所述可共聚化合物包括第一单体和第二单体,所述第一单体是烯键不饱和烯烃单体,所述第二单体包括丙烯酸、丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、丙烯酸盐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、甲基丙烯酸盐或它们的混合物;

装饰层;

透明保护层,它包括交联聚氨酯或分散在丙烯酸树脂中的热塑性氟化聚合物,

所述可热成形膜的结构顺序可从下面选择：底胶层－装饰层－保护层，装饰层－底胶层－保护层和底胶层－装饰层－底胶层－保护层。

14. 权利要求 13 所述可热成形膜，其特征在于所述装饰层包括含金属层。

15. 权利要求 13 所述可热成形膜，其特征在于所述底胶层是所述可热成形膜的外层。

16. 如权利要求 15 所述的可热成形膜，其特征在于所述底胶层的一个外表面在室温下是无粘性的。

17. 权利要求 13 所述可热成形膜，其特征在于所述保护层包含交联聚合物。

18. 权利要求 13 所述可热成形膜，其特征在于所述交联粘性聚合物通过形成自由基中间体交联。

19. 权利要求 13 所述可热成形膜，其特征在于所述交联粘性聚合物通过电子束辐射交联。

20. 权利要求 13-19 中任一项所述可热成形膜，其特征在于所述极性区包含羧酸、羧酸 C_1-C_{20} 酯、羧酸盐或其组合。

21. 权利要求 13-19 中任一项所述可热成形膜，其特征在于所述极性区包含丙烯酸、丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、丙烯酸盐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、甲基丙烯酸盐或它们的混合物。

22. 权利要求 13-19 中任一项所述可热成形膜，其特征在于所述半结晶区包含聚烯烃。

23. 权利要求 13-19 中任一项所述可热成形膜，其特征在于所述半结晶区包含聚乙烯。

24. 权利要求 13-19 中任一项所述可热成形膜，其特征在于所述第一单体与第二单体的重量比在 80 : 20 — 99 : 1 之间。

25. 权利要求 13-19 中任一项所述可热成形膜，其特征在于所述第一单体与第二单体的重量比在 90 : 10—96 : 4 之间。

26. 权利要求 13-19 中任一项所述可热成形膜，其特征在于所述交联粘性聚合物包含乙烯－丙烯酸共聚物、乙烯－甲基丙烯酸共聚物、它们的组合、它们的 C_1-C_{20} 酯或它们的盐。

27. 权利要求 13-19 中任一项所述可热成形膜，其特征在于所述交联粘性聚合物利用电子束辐射交联，其重均分子量至少约是未交联的相同粘合聚合物的重均分子量的 90%。

28. 权利要求 13-19 中任一项所述可热成形膜，其特征在于所述交联粘性聚合物利用电子束辐射交联，其重均分子量大于未交联的相同粘性聚合物的重均分子量。

29. 一种包含交联粘性聚合物的聚合物层，所述交联粘性聚合物具有一个半结晶区和一个极性区，所述交联粘性聚合物在最大伸长量上具有的拉伸强度小于未交联的同类粘性聚合物的拉伸强度；

所述交联的粘性聚合物：

(i) 是可共聚化合物的反应产物，所述可共聚化合物包括第一单体和第二单体，所述第一单体是烯键不饱和烯烃单体，所述第二单体包括丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯酸盐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸盐或它们的混合物；

(ii) 置于剂量为 0.1-10 兆拉德辐射电压为 25-600kV 的电子束辐射下形成的交联度；或者

(iii) 其重均分子量至少为未交联的同类粘性聚合物重均分子量的至少 90%。

30. 权利要求 29 所述的聚合物层，其特征在于所述交联粘性聚合物通过形成自由基中

间体交联。

31. 权利要求 29 所述的聚合物层,其特征在于所述交联粘性聚合物通过电子束辐射交联。

32. 权利要求 29 所述的聚合物层,其特征在于所述极性区包含羧酸、羧酸 C_1-C_{20} 酯、羧酸盐或其组合。

33. 权利要求 29 所述的聚合物层,其特征在于所述第一单体与第二单体的重量比在 80 : 20-99 : 1 之间。

34. 权利要求 29 所述的聚合物层,其特征在于所述第一单体与第二单体的重量比在 90 : 10 — 96 : 4 之间。

35. 权利要求 29-34 中任一项所述的聚合物层,其特征在于所述半结晶区包含聚乙烯。

36. 权利要求 29-34 中任一项所述的聚合物层,其特征在于所述交联粘性聚合物包含乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、它们的组合、它们的 C_1-C_{20} 酯或它们的盐。

37. 如权利要求 29-34 中任一项所述的聚合物层,其特征在于所述聚合物层具有至少一个露出的外表面,该外表面包括交联的粘性聚合物。

38. 如权利要求 29-34 中任一项所述的聚合物层,其特征在于所述聚合物层具有至少一个露出的外表面,该露出的外表面在室温是无粘性的并且包括所述交联的粘性聚合物。

39. 权利要求 29-34 中任一项所述的聚合物层,它还包括至少一层其它层,该其它层包括 (i) 通过溅射、蒸汽沉积、离子束沉积或化学气相沉积形成的含金属的装饰层;(ii) 至少一层交联聚氨酯保护层或分散在丙烯酸树脂中的热塑性氟化聚合物保护层;或者 (iii) 同时包括 (i) 和 (ii)。

40. 权利要求 29-34 中任一项所述的聚合物层,它还包括至少一层其它层,该其它层包括 (i) 通过溅射、蒸汽沉积、离子束沉积或化学气相沉积形成的含金属的装饰层;(ii) 包括水基聚氨酯的保护层;和 (iii) 置于所述保护层和所述聚合物层之间的溶剂基聚氨酯内层。

41. 一种制造可热成形膜的方法,所述方法包括:

形成含有一个半结晶区和一个极性区且在最大伸长量处具有拉伸强度的粘性聚合物;

使粘性聚合物发生交联,形成交联粘性聚合物,降低它在最大伸长量处的拉伸强度,所述交联粘性聚合物在最大伸长量上具有的拉伸强度小于未交联的同类粘性聚合物的拉伸强度;

制备包含交联粘性聚合物的底胶层;

形成包含底胶层和至少一个其它层的可热成形膜,所述至少一层其它层包括:(i) 厚度为 50-2500 埃的含金属的装饰层;(ii) 至少一层交联聚氨酯保护层或分散在丙烯酸树脂中的热塑性氟化聚合物保护层;或者 (iii) 同时包括 (i) 和 (ii)。

42. 权利要求 41 所述的方法,其特征在于所述交联粘性聚合物通过形成自由基中间体交联。

43. 权利要求 41 所述的方法,其特征在于所述粘性聚合物通过电子束辐射交联。

44. 权利要求 41 所述的方法,它还包括通过溅射、蒸汽沉积、离子束沉积或化学气相沉积在所述底胶层上沉积一层金属装饰层。

45. 权利要求 41-44 中任一项所述的方法,它还包括:将至少一层交联聚氨酯保护层或分散在丙烯酸树脂中的热塑性氟化聚合物保护层与所述底胶层相结合。

46. 一种热成形方法,它包括:

形成包含底胶层和至少一个其他层的可热成形膜,所述底胶层包含交联粘性聚合物,所述聚合物具有一个半结晶区和一个极性区,所述交联粘性聚合物在最大伸长量上具有的拉伸强度小于未交联的同类粘性聚合物的拉伸强度,所述至少一层其它层包括:(i) 厚度为 50-2500 埃的含金属的装饰层;(ii) 至少一层交联聚氨酯保护层或分散在丙烯酸树脂中的热塑性氟化聚合物保护层;或者 (iii) 同时包括 (i) 和 (ii);

使膜热成形为三维成形膜。

47. 如权利要求 46 所述的方法,其特征在于所述热成形步骤包括将所述可热成形膜放入模具,并使用该模具成形所述可热成形膜。

48. 如权利要求 47 所述的方法,它还包括回填至少一部分所述三维成形膜。

49. 权利要求 47 所述的方法,其特征在于所述其它层包括含金属装饰层,所述底胶层靠近所述含金属装饰层。

50. 权利要求 47 所述的方法,其特征在于所述其它层包括至少一层交联聚氨酯保护层。

51. 权利要求 50 所述的方法,其特征在于所述至少一层交联聚氨酯保护层包括一层水基聚氨酯最外层和一层置于所述水基聚氨酯最外层和所述底胶层之间的溶剂基聚氨酯内层。

52. 权利要求 47 所述的方法,其特征在于所述至少一个其它层包含含金属装饰层和保护层,所述含金属装饰层位于所述底胶层和保护层之间。

53. 权利要求 47 所述的方法,其特征在于所述至少一个其它层包括含金属装饰层和保护层,所述底胶层位于所述含金属装饰层和保护层之间。

54. 如权利要求 47-52 中任一项所述的方法,其特征在于所述底胶层是所述可热成形膜的外层,所述底胶层的一个外表面在室温下是无粘性的。

交联底胶组合物及其在可热成形膜中的应用

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求于 2001 年 8 月 31 日申请的美国临时申请 60/336449 的优先权。

发明领域

[0003] 本发明涉及底胶层和包括底胶层的可热成形膜。具体而言,底胶层包含交联粘性聚合物,所述聚合物具有一个半结晶区和一个极性区。所述交联粘性聚合物在最大伸长量上具有的拉伸强度小于未交联的同类粘性聚合物的拉伸强度。

[0004] 发明背景

[0005] 装饰性热成形膜广泛用于形成能装到各种工业和消费物品,如机动车、船、家具、建筑材料、家庭用具等上的三维装饰性配件和面板。例如,金属化聚合物膜可用于制造三维制品,它们看上去像用金属做的一样。这些物品可作为其金属类似物的替代品,它们具有下述至少一个优点:质轻、生产成本低、耐候性好以及细节更清晰。

[0006] 制造表面看上去像金属的三维制品只是装饰性热成形膜的许多可能用途之一。热成形膜可以做出许多不同的表面效果,这些装饰性膜具有广泛应用。例如,装饰性膜也可以用来形成看上去像(例如)上过漆或上过色,具有荧光或磷光效果,或者像镜子或具有逆反射效果的表面。这些表面也可以看上去像木材、石材或其他陶瓷、羊皮纸或其他纸,或皮革或其他纺织材料。所述表面上可以饰以一种或多种图像或图案。WO 88/07416 和美国专利 6083335 介绍了表面像高光漆面一样的热成形膜,用于汽车工业。美国专利 6071621 介绍了能用来制造各种车用、家具用或具有其他用途的金属化聚合物膜。

[0007] 在传统热成形工艺中,可热成形膜形成为三维形状,然后用可固化流体(例如聚合材料)回填,流体硬化后形成支撑体,从而增加了膜的强度。为了提高膜与增强剂之间的结合强度,膜一般含有底胶层(也称连接层),为人们所熟悉的有许多常规底胶层组合物。常规底胶层组合物的代表性例子有:(1)聚酰胺,如 EP 0392847 B1 所介绍的材料;(2)羟基官能化聚合物,如羟基官能化聚氨酯或乙烯基树脂(例如陶氏化学公司销售的 VAGH 共聚物);(3)羧基官能化聚合物如陶氏化学公司销售的 VMCH;(4)胺官能化聚合物;或者它们的组合。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明总体上涉及底胶层和底胶层在可热成形膜中的应用。更具体地,本发明提供了包含交联粘性聚合物的底胶层,所述聚合物具有一个半结晶区和一个极性区。在不适合含有常规底胶层的可热成形膜的工艺中,可以使用上述可热成形膜。

[0010] 一方面,本发明提供了一种包括底胶层和至少一层其它层的可热成形膜。所述底胶层包含交联粘性聚合物,所述聚合物具有一个半结晶区和一个极性区,所述交联粘性聚合物在最大伸长量上具有的拉伸强度小于未交联的同类粘性聚合物的拉伸强度;所述至少一层其它层包括:(i)厚度为 50-2500 埃的含金属的装饰层;(ii)构成所述可热成形膜外表面的保护层;所述保护层包括交联聚氨酯或分散在丙烯酸树脂中的热塑性氟化聚合物;或者(iii)同时包括(i)和(ii)。在热成形操作中常遇到的伸长范围内,为使交联粘性聚

合物很好地顺应模塑表面而拉伸交联粘性聚合物所需的力的增加非常小。

[0011] 可热成形膜中可以包含一个或多个底胶层。例如,第一个底胶层可用作可热成形膜的外层,第二个底胶层可置于膜的另两个层之间。可热成形膜的其他层包括,但不限于装饰层和保护层。底胶层可紧挨装饰层,例如用来将装饰层粘合到装饰层上,或者将装饰层粘合到增强材料上。底胶层也可用来将结合体系粘合到热成形体上。

[0012] 本发明另一方面提供了包含至少一层底胶层、装饰层和透明保护层的可热成形膜。所述底胶层包含交联的粘性聚合物,它可以是可共聚化合物的反应产物,所述可共聚化合物包括第一单体和第二单体。第一单体是烯键不饱和烯烃单体。第二单体包括(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、(甲基)丙烯酸盐、丙烯酸、丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、丙烯酸盐和它们的混合物。可热成形膜的结构顺序可从下面选择:底胶层-装饰层-保护层,装饰层-底胶层-保护层和底胶层-装饰层-底胶层-保护层。

[0013] 本发明的另一方面提供一种可热成形膜,它包括底胶层和至少一个其它层,所述底胶层包含交联粘性聚合物,所述聚合物具有一个半结晶区和一个极性区,所述交联粘性聚合物在最大伸长量上具有的拉伸强度小于未交联的同类粘性聚合物的拉伸强度;所述至少一层其它层包括:(i) 装饰层;(ii) 透明保护层;所述底胶层放置在所述装饰层和所述保护层之间。

[0014] 本发明的另一方面提供一种可热成形膜,它包含:

[0015] 至少一层底胶层,所述底胶层包含交联粘性聚合物,所述聚合物具有一个半结晶区和一个极性区,所述交联粘性聚合物在最大伸长量上具有的拉伸强度小于未交联的同类粘性聚合物的拉伸强度,所述交联粘性聚合物是可共聚化合物的反应产物,所述可共聚化合物包括第一单体和第二单体,所述第一单体是烯键不饱和烯烃单体,所述第二单体包括丙烯酸、丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、丙烯酸盐、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、(甲基)丙烯酸盐或它们的混合物;

[0016] 装饰层;

[0017] 透明保护层,它包括交联聚氨酯或分散在丙烯酸树脂中的热塑性氟化聚合物,

[0018] 所述可热成形膜的结构顺序可从下面选择:底胶层-装饰层-保护层,装饰层-底胶层-保护层和底胶层-装饰层-底胶层-保护层。本发明另一方面提供了一种制备可热成形膜的方法,所述方法包括形成包含一个半结晶区和一个极性区且在最大伸长量处具有拉伸强度的粘性聚合物;使粘性聚合物发生交联,形成交联粘性聚合物,降低它在最大伸长量处的拉伸强度,所述交联粘性聚合物在最大伸长量处的拉伸强度小于未交联的同类粘性聚合物的拉伸强度;制备包含交联粘性聚合物的底胶层,形成包含底胶层和至少一个其它层的可热成形膜;所述至少一层其它层包括:(i) 厚度为 50-2500 埃的含金属的装饰层;(ii) 至少一层交联聚氨酯保护层或分散在丙烯酸树脂中的热塑性氟化聚合物保护层;或者 (iii) 同时包括 (i) 和 (ii)。

[0019] 本发明另一方面提供了一种热成形方法,它包括形成包含底胶层和至少一个其他层的可热成形膜,并使膜热成形为三维成形膜。所述底胶层包含交联粘性聚合物,所述聚合物具有一个半结晶区和一个极性区。所述交联粘性聚合物在最大伸长量上具有的拉伸强度小于未交联的同类粘性聚合物的拉伸强度;所述至少一层其它层包括:(i) 厚度为 50-2500 埃的含金属的装饰层;(ii) 至少一层交联聚氨酯保护层或分散在丙烯酸树脂中的热塑性

氟化聚合物保护层 ;或者 (iii) 同时包括 (i) 和 (ii)。

[0020] 本发明另一方面提供了一种包含交联粘性聚合物的聚合物层,所述交联粘性聚合物具有一个半结晶区和一个极性区。所述交联粘性聚合物在最大伸长量上具有的拉伸强度小于未交联的同类粘性聚合物的拉伸强度。所述交联的粘性聚合物:(i) 是可共聚化合物的反应产物,所述可共聚化合物包括第一单体和第二单体,所述第一单体是烯键不饱和和烯烃单体,所述第二单体包括丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯酸盐、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸盐或它们的混合物;(ii) 置于剂量为 0.1-10 兆拉德辐射电压为 25-600kV 的电子束辐射下形成的交联度;或者 (iii) 其重均分子量至少为未交联的同类粘性聚合物重均分子量的至少 90%。在热成形操作中常遇到的伸长范围内,为使交联粘性聚合物很好地顺应模塑表面而拉伸交联粘性聚合物所需的力的增加非常小。

[0021] 在本发明的一个较好实例中,所述至少一个其他层包括装饰层和透明保护层,所述底胶层位于所述装饰层和保护层之间或者所述装饰层位于所述底胶层和保护层之间。在本发明的一个较好实例中,所述至少一个其他层包含装饰层,所述装饰层位于所述第一个底胶层和第二个底胶层之间。

[0022] 在本发明的一个较好实例中,所述装饰层包括含金属层。

[0023] 在本发明的一个较好实例中,所述底胶层是所述可热成形膜的外层。

[0024] 在本发明的一个较好实例中,所述底胶层是所述可热成形膜的外层,所述底胶层的一个外表面在室温下是无粘性的。

[0025] 在本发明的一个较好实例中,所述保护层包含交联聚合物。

[0026] 在本发明的一个较好实例中,所述交联粘性聚合物通过形成自由基中间体交联。

[0027] 在本发明的一个较好实例中,所述交联粘性聚合物通过电子束辐射交联。

[0028] 在本发明的一个较好实例中,所述极性区包含羧酸、羧酸 C_1-C_{20} 酯、羧酸盐或其组合。

[0029] 在本发明的一个较好实例中,所述极性区包含丙烯酸、丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、丙烯酸盐、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、(甲基)丙烯酸盐或它们的混合物。

[0030] 在本发明的一个较好实例中,所述半结晶区包含聚烯烃,例如聚乙烯。

[0031] 在本发明的一个较好实例中,所述第一单体与第二单体的重量比在 80 : 20-99 : 1 之间,较好在 90 : 10-96 : 4 之间。

[0032] 在本发明的一个较好实例中,所述交联粘性聚合物包含乙烯丙烯酸共聚物、乙烯(甲基)丙烯酸共聚物、它们的组合、它们的 C_1-C_{20} 酯或它们的盐。

[0033] 在本发明的一个较好实例中,所述交联粘性聚合物利用电子束辐射交联,其重均分子量至少约是未交联的相同粘合聚合物的重均分子量的 90%。上面对本发明的概述不是为了介绍本发明的每个公开实施方式或每一操作方法。附图和下面的详细描述更具体地阐释了这些实施方式。

[0034] 附图简述

[0035] 通过结合附图对下面各种实施方式的详细描述,可以对本发明有更全面的理解。

[0036] 图 1 是半结晶粘性聚合物交联前后的力-伸长量曲线图。

[0037] 图 2 是本发明可热成形聚合物的一个实施方式的截面示意图。

[0038] 图 3 是靠阳模的可热成形聚合物的一个实施方式的示意图。

[0039] 图 4 是紧贴阳模模塑表面的可热成形聚合物的一个实施方式的示意图。

[0040] 图 5 是阳模和嵌入阴模的热成形膜的一个实施方式的示意图。

[0041] 图 6 是从阳模转移过来紧贴到阴模上的热成形膜的一个实施方式的示意图。

[0042] 图 7 是紧贴阴模上并回填了增强剂的热成形膜的一个实施方式的示意图。

[0043] 图 8 是在回填了增强剂的热成形膜上形成粘合剂涂层和剥离衬料的一个实施方式的示意图。

[0044] 图 9 是在回填了增强剂的热成形膜上形成粘合剂发泡带和剥离衬料的一个实施方式的示意图。

[0045] 图 10-13 是分别受到 0、3、5 和 7Mrad 电子束辐射的粘性聚合物的差示扫描量热器 (DSC) 曲线。所述粘性聚合物是乙烯丙烯酸共聚物。

[0046] 尽管本发明有许多变化和替代形式,但下面还是以举例的方式提供了图示和详细描述。下面所述本发明实施方式并不想包罗万象,也没有将本发明限制在下面详细描述的具体形式上。相反,选择描述实施方式只是为了帮助本领域的技术人员理解本发明的原理和实际操作方式。

[0047] 本发明详述

[0048] 本发明提供了一种底胶层和包含所述底胶层和至少另一个层的可热成形膜。更具体地,所述底胶层包含交联粘性聚合物,所述聚合物具有一个半结晶区和一个极性区。所述交联粘性聚合物在最大伸长量上具有的拉伸强度小于未交联的同类粘性聚合物的拉伸强度。

[0049] 所述粘性聚合物具有适用于热成形操作的伸长和拉伸强度性质。所述底胶层可用来(例如)将一层可热成形膜粘合到另一层可热成形膜上。所述底胶层也可用来将可热成形膜表面粘合到另一种材料上,如增强材料。

[0050] 这里所用术语“聚合物”指均聚物或共聚物。均聚物通常由单一单体或低聚物制备,共聚物通常由一种以上的单体或低聚物制备。

[0051] 这里所用术语“半结晶”指材料既具有结晶区又具有无定形区。术语对“结晶”粘性聚合物指该聚合物至少显示出某种程度的宏观结晶度、微观结晶度或二者兼而有之。如图 10-13 所示,如果在差示扫描量热器 (DSC) 曲线上观察到吸热峰 E,而不含填料的膜的光学外观是雾化或半透明的,则聚合物显示某种程度的宏观结晶度;如果在 DSC 曲线上观察到吸热峰 E,而膜在裸眼看来是澄清或透明的,则聚合物显示某种程度的微观结晶度。从图 10-13 可以看出,吸热峰 E 可能包含台肩部分 S。相反,没有结晶区的“无定形”材料在 DSC 曲线上通常没有吸热峰,而且可以是透明、半透明或不透明的。

[0052] 这里所用术语“交联”指一种聚合物或聚合物的一部分与另一种聚合物或聚合物的一部分之间形成化学键。包含在本发明底胶层中的粘性聚合物一般通过形成自由基中间体来交联。举例来说,合适的交联方法包括例如采用化学试剂、光辐射和离子辐射。

[0053] 这里所用“最大伸长百分数”或“ $E_{\max}$ ”指 (i) 聚合物膜断裂时的伸长百分数和 (ii) 伸长 400% 之中较小者。

[0054] 用于可热成形膜的许多常规底胶层存在缺陷。例如,有些常规粘性聚合物不具有热成形操作所需的伸长和/或拉伸强度性质。如果将这些不具有所需性质的底胶层加入可热成形膜结构中,整个结构的伸长性质和/或拉伸强度都会受到不良影响。结果是,底胶层

的性质会破坏膜的热成形性,不能深度拉伸成形;会干扰成型体外形的分辨率;会限制外形的斜度;或者限制外形的深/宽比。热成形应用需要底胶层具有更好的伸长和拉伸强度性质。

[0055] 本发明底胶组合物包含至少一种交联粘性聚合物,所述聚合物具有一个半结晶区和一个极性区。交联可改善粘性聚合物的伸长和拉伸强度性质。在热成形操作中常遇到的伸长范围内,为使交联粘性聚合物很好地顺应模塑表面而拉伸交联粘性聚合物所需的力的增加非常小。与未交联的粘性聚合物或交联度较低的粘性聚合物相比,本发明底胶层中的交联粘性聚合物在相同的伸长百分数下所具有的拉伸强度较低。特别地,伸长百分数最大时的拉伸强度更小。拉伸强度较低的结果是,交联粘性聚合物更容易热成形。

[0056] 可以制备包含底胶层和至少一层另一层的可热成形膜。底胶层可以是,例如,可热成形膜的外层,可位于膜的另两个层之间,也可以兼具两种情况。底胶层的性质可以提高含有该底胶层的膜的伸长和拉伸强度性质。所述膜可以热成形为具有如下外形的制品,如深/宽比较大的外形,斜度较小的外形,拉伸形状(draw shape)比用常规底胶所得到的更深的外形。

[0057] 某些常规底胶层往往与模表面强烈粘合。当用这种底胶层作外层的可热成形膜从模子上取下时,会受到严重损坏。即便模表面含有模剥离剂或用模剥离剂处理过,常规底胶层还是会粘合到模表面上。所以一般要避免常规底胶层与模表面之间的直接接触。但是,避免常规底胶层与模表面之间的直接接触会限制用可热成形膜形成三维成形膜的工艺和模子类型。

[0058] 例如,当形成并回填三维成形膜时,在成品上可以看到膜表面一般对着阴模表面。底胶层通常位于膜的相对面,不与模表面接触。如果用阳模而不是阴模将膜热成形为相同的形状或外形时,底胶层可以与阳模表面直接接触。由于常规底胶层倾向于粘合到模表面上,如果底胶层是可热成形膜的外层,则通常用阴模而不是阳模。当热成形过程涉及加热到能使底胶层中的聚合物材料软化的温度,则更是如此。为了使实际可用的模塑技术受到较小的限制,需要热成形后更容易从模表面剥离的底胶层。

[0059] 本发明底胶层组合物在室温下一般没有粘性,而且在典型的热成形温度下(例如室温至约 120℃或约 60-85℃)具有优良的脱模特性。以底胶层为外层的多层可热成形膜具有广泛的热成形用途,包括底胶层直接与模表面接触的场合。因此,本发明底胶层拓宽了可使用底胶的可热成形膜的热成形操作范围。

[0060] 可热成形膜可具有适合热成形操作的任何厚度。在某些应用中,膜厚度高达约 50mil(约 1.27mm)或约 100mil(约 2.54mm)。在某些实施方式中,膜厚度在约 0.5mil-15mil(约 0.01-3.81mm)范围之内,或约 1-5mil(约 0.03-0.13mm)范围之内。较薄的可热成形膜(例如厚度最高约为 50mil)可用在许多热成形应用中,因为与较厚的膜相比,这种膜更具顺应性(即在加热、加压和/或真空条件下更柔韧、更易延伸、更具柔性),热成形后具有更多、更明显的细部特征。

[0061] 可热成形膜一般具有充分的拉伸特性,可伸展到模表面的各个角落。膜必备的拉伸程度可依应用而异。某些情况下,膜的伸长百分数高达约 15%,50%,100%,200%,400%,甚至更高。某些情况下,膜的伸长百分数在约 100-400%之间。伸长量一般在聚合物的软化温度(例如在约 120℃或约 60-85℃之间的温度)下测定。

[0062] 这里所用“非自支撑膜”指冷却并从模子上取下后,自身不能充分保持其热成形形状的膜。非自支撑膜一般会自己坍塌。在某些实施方式中,如果 10cm×10cm 样品膜的相邻角之间的自由边缘掉到平面位置以下约大于 3cm,则可认定它是非自支撑膜,当该膜相对的受支撑边缘保持水平,并在 25℃ 伸长 0-5% 时绷紧时,此平面位置相对于样品的相对的在另两个相邻角之间的受支撑边缘而言。在某些实施方式中,膜样品可相对于水平位置下垂超过 5cm 或超过 10cm。反之,这里所用“自支撑膜”指冷却并从模子上取下后,自身能充分保持其热成形形状的膜。

[0063] 底胶层

[0064] 本发明底胶层包含交联粘性聚合物。所述粘性聚合物具有一个半结晶区和一个极性区,其中极性区可使底胶层粘合到可热成形膜的其他层上,或粘合到如增强材料的其他材料上。粘性聚合物一般通过半结晶区交联。在某些实施方式中,粘性聚合物通过半结晶区的无定形部分交联。

[0065] 图 1 比较了粘性聚合物交联前后的力-伸长百分数曲线。用力(即磅)除以样品的截面积(即英寸²),就能得到任何伸长百分数下的拉伸强度(即 psi)。力-伸长百分数曲线通常在接近于热成形过程中模子温度的温度下获得(例如,模子温度可为室温至 120℃ 或 60-85℃ 范围)。所用温度可视聚合物膜的组成而变化。曲线 A 是用交联之前的粘性聚合物制备的膜的曲线。曲线 A 开始有一个陡的斜率,表明具有高模量,直到过渡区或者产率点 C。但是,即使过了过渡区 C,曲线上的斜率还是随着伸长百分数的增加而显著增加。

[0066] 相反,曲线 B 是用交联之后的相同粘性聚合物制备的膜的曲线。类似于曲线 A,曲线 B 开始也有一个较陡的斜率,直到过渡区 D。但是,过了过渡区之后,与曲线 A 相比,曲线 B 的斜率随着伸长百分数的增加变得平缓多了。曲线 B 中,在选定伸长百分数下的力降低,表明交联粘性聚合物比未交联的粘性聚合物更容易热成形。交联之后,使粘性聚合物伸长所需的力变小了。尤其是,使粘性聚合物达到最大伸长百分数所需的力更小。

[0067] 在实施本发明时,用交联粘合剂在最大伸长百分数下的抗长强度除以未交联粘合剂在最大伸长百分数下的抗长强度,可以得到拉伸强度比,由此可定量得到相同伸长百分数下拉伸强度的降低幅度。一般地,本发明底胶层的特征拉伸强度比约小于 0.95。在某些实施方式中,拉伸强度比约小于 0.85,小于 0.75 或小于 0.60。

[0068] 任何用于测定力或拉伸强度-伸长百分数的便利方法都可以用来获得交联前后的数据,只要所用程序相同。在一种代表性方法中,可用伸长测定仪,如 Instron™ 张力测定仪来测定力或拉伸强度与伸长量之间的关系。具体实验可在温度设定为约 70℃ 的加热炉固定装置中进行。将样品夹在仪器夹具上之后,控制一定速度,将夹具向相反方向拉开。

[0069] 本发明含有交联粘性聚合物的底胶层与未交联的粘性聚合物的底胶层相比,提高了其热成形性。当可热成形膜包含这种底胶层时,在热成形过程中能产生更深的拉伸形状(draw shape)。这个结果是出人意料的,因为人们通常以为交联可降低聚合物的伸长量并增加其拉伸强度,特别是在高温下。例如,Stevens 指出,交联密度越高,橡胶态模量越大(伸长量越小)(参见 M. P. Stevens, Polymer Chemistry And Introduction, 第 3 版,牛津大学出版社, p104(1999))。此外,Wicks 等指出,当其他条件相同时,交联密度越高,模量越大。高模量对应于硬薄膜(参见 Wicks 等,有机涂层: Science and Technology, 第 1 卷: 膜的形成、组成与外观, John Wiley & Sons, p38(1992))。

[0070] 底胶层中所含粘性聚合物可利用任何合适的化学交联剂、光辐射源或离子辐射源,通过形成自由基中间体进行交联。合适的化学交联剂包括,例如过氧化物和偶氮化物。合适的光辐射包括紫外线辐射,其辐射源如氙灯、汞灯、碳弧光灯等。合适的离子辐射包括电子束辐射、X 射线辐射和 γ 射线辐射。

[0071] 粘性聚合物一般只包含一种类型的可交联片段。如果粘性聚合物具有多种可交联官能团,则易形成聚合网络结构,其性质就会太硬和 / 或热塑性不够,因而不能进行常规热塑操作。此外,过度交联还会导致膜的残留弹性,使膜具有弹性恢复力,从而导致热成形部分容易变形。

[0072] 举例来说,半结晶粘性聚合物可以是由烯烃材料与含有极性基团的单体反应形成的共聚物。粘性聚合物的烯烃部分一般具有半结晶性(即烯烃部分既具有结晶区又具有无定形区)。烯烃材料可通过自由基聚合反应形成,聚合单体如乙烯、丙烯、异丁烯或它们的组合。在某些实施方式中,烯烃材料包括含乙烯不饱和度的烯烃单体。例如,粘性聚合物可以是聚乙烯低聚物或乙烯单体与极性单体反应形成的共聚物。粘性聚合物的烯烃部分可以通过,例如,电子束辐射进行交联。在某些实施方式中,粘性聚合物在烯烃部分的无定形区交联。

[0073] 可交联部分一般是粘性聚合物的半结晶组分部分。例如,聚合物可通过从聚合物主链的烯烃部分去掉一个仲氢进行交联。去掉氢原子会形成自由基中间体。所得自由基中间体可与其他烯烃自由基或其他聚合物结合形成高分子聚合物。根据聚合物主链上烯烃部分的结构特点,自由基中间体会发生降解反应,而不是发生通过交联聚合物增加分子量的反应。在某些实施方式中,烯烃部分包含聚乙烯,由于发生裂解反应而降解的量低。

[0074] 在某些实施方式中,粘性聚合物可借助电子束辐射发生交联。合适的辐射剂量可通过常规实验确定。所述剂量随粘性聚合物的组成而异。某些聚合物比其他材料更难发生辐射诱导的裂解反应。例如,在某些实施方式中,粘性聚合物包含带聚烯烃的半结晶组分。当受到电子束辐射时,聚乙烯可发生交联,而聚丙烯较之聚乙烯更易发生链裂解反应。

[0075] 一般地,辐射剂量可尽可能高,只要不引起聚合物发生的链裂解反应超过交联反应。分子量降低是辐射引起粘性聚合物过度降解的一个标志。因此,对于易发生链裂解反应的聚合物,对辐射剂量的限制一般是,受辐射聚合物的重均分子量至少约是未交联的相同聚合物的 90%、95% 或 99%。交联粘性聚合物的重均分子量宜高于未交联的相同粘性聚合物的重均分子量。

[0076] 在某些实施方式中,电子束辐射剂量约小于 10Mrad。例如,所述剂量约在 0.1-10Mrad 或 3-7Mrad 范围之内。辐射电压一般高达约 600kV。例如,所述电压可在约 25-600kV、约 50-300kV 或约 100-200kV 范围之内。所用电压越高,能穿透厚的粘性聚合物。

[0077] 底胶层中的粘性聚合物具有极性区。极性区所包含的极性基团可以是聚合物主链上的直接或间接侧基,也可以是聚合物主链本身的一部分。在某些实施方式中,极性基团直接或间接连接在聚合物主链上。极性基团能提高粘性聚合物与许多其他材料之间的粘合力,所述其他材料包括例如含金属组合物、陶瓷和含有极性官能团和 / 或极性链片段的聚合物材料,或者它们的组合。

[0078] 极性基团的代表性例子包括酸基,如磺酸基、磷酸基、膦酸基、硼酸基或羧酸基,这些酸的盐,这些酸的酯,或者它们的组合。极性基团还包括胺基、烷氧基、腈基、羟基、氨基甲

酸酯基、季铵盐基、美国专利 5081213 所述的杂环基团,这些基团的组合等。

[0079] 极性基团一般通过含极性基团的单体与其他能赋予粘性聚合物半结晶性的单体或低聚物反应而进入到粘性聚合物。含有极性基团的代表性单体包括 N- 乙烯基-2- 吡咯烷酮、甲基丙烯酸酰胺、丙烯酰胺、N- 取代(甲基)丙烯酸酰胺、N- 取代丙烯酰胺、壬基苯酚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、壬基苯酚乙氧基化丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸 2-(2- 乙氧基乙氧基) 乙酯、丙烯酸 2-(2- 乙氧基乙氧基) 乙酯、甲基丙烯酸 β - 羧乙酯、丙烯酸 β - 羧乙酯、马来酸酐、衣康酸酐、(甲基)丙烯酸、丙烯酸、N- 乙烯基己内酰胺、(甲基)丙烯酸羟基官能己内酯盐、丙烯酸羟基官能己内酯盐、(甲基)丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟甲酯、丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟异丙酯、丙烯酸羟异丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、丙烯酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸羟异丁酯、丙烯酸羟异丁酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸四氢糠基酯、N- 乙烯基-2- 吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、丙烯酸二乙二醇酯、单(甲基)丙烯酸丁二醇酯、单丙烯酸丁二醇酯、(甲基)丙烯腈、丙烯腈、(甲基)丙烯酸 β - 氰基乙酯、丙烯酸 β - 氰基乙酯、(甲基)丙烯酸 2- 氰基乙氧基乙酯、丙烯酸 2- 氰基乙氧基乙酯、对- 氰基苯乙烯、对氰甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸 2- 羟乙酯、丙烯酸 2- 羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2- 羟丙酯、丙烯酸 2- 羟丙酯、2-(甲基)丙烯酸 1,3- 二羟丙酯、2- 丙烯酸 1,3- 二羟丙酯、1-(甲基)丙烯酸 2,3- 二羟丙酯、1- 丙烯酸 2,3- 二羟丙酯,等等。所述单体也可包括 α 、 β 不饱和羧酸与下述物质的加成物:己内酸酯、烷醇乙烯基醚如 2- 羟乙基乙烯醚、4- 乙烯基苄醇、烯丙醇、对羟甲基苯乙烯、氯化(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲铵、氯化丙烯酰氧基乙基三甲铵、(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯、丙烯酰基氧乙基磷酸酯、氯化(甲基)丙烯酰胺基丙基三甲铵、氯化丙烯酰胺基丙基三甲铵、氯化(甲基)丙烯酰氧基丙基二甲基苄铵、氯化丙烯酰氧基丙基二甲基苄铵、氯化乙烯基苄基三甲铵、氯化 2- 羟基-3- 烯丙氧基丙基三甲铵、(甲基)丙烯酰胺基丙基磺酸钠、丙烯酰胺基丙基磺酸钠、苯乙烯磺酸钠、苯乙烯磺酸、马来酸、富马酸、马来酸酐、乙烯基磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2- 甲基-1- 丙磺酸、2- 丙烯酰胺-2- 甲基-1- 丙磺酸、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、N-(3- 磺丙基)-N-(甲基)丙烯酰氧基乙基-N, N- 二甲基铵甜菜碱、N-(3- 磺丙基)-N- 丙烯酰氧基乙基-N, N- 二甲基铵甜菜碱、甲基硫酸 2-(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲铵、甲基硫酸 2- 丙烯酰基氧乙基三甲铵、N-(3- 磺丙基)-N-(甲基)丙烯酰胺基丙基-N, N- 二甲基铵甜菜碱、N-(3- 磺丙基)-N- 丙烯酰胺基丙基-N, N- 二甲基铵甜菜碱、氯化乙烯基苄基三甲铵,它们的混合物等等。

[0080] 在某些实施方式中,极性基团为酸基,它们的酯或盐。例如,所述极性基团为羧酸、羧酸酯或羧酸盐。合适的羧酸、羧酸酯和羧酸盐包括,但不限于:丙烯酸、丙烯酸 C_1 - C_{20} 酯、丙烯酸盐、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{20} 酯、(甲基)丙烯酸盐,它们的混合物。这种基团一般能提供粘合到其他表面上的粘合力,所述表面如聚合物表面、金属表面或其组合。含有这种极性基团的粘性聚合物一般能粘合到金属化聚合物膜上。含有这种极性基团的底胶层组合物可用于将含金属的层粘合到聚合物增强剂或保护层上,特别是聚合物增强剂层和保护层。

[0081] 合适的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯通常含有最多约 20 个碳原子或约 12 个碳原子(包括分子的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯部分)。在某些实施方式中,甲基丙烯酸酯和丙烯酸

酯含有约 4-12 个碳原子。

[0082] 在某些实施方式中,粘性聚合物是可共聚合化合物的反应产物,所述化合物包括提供半结晶区的第一单体和提供极性区的第二单体。例如,第一单体可包括具有烯键不饱和度的烯烃单体,第二单体可包括甲基丙烯酸、甲基丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、(甲基)丙烯酸盐、丙烯酸、丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、丙烯酸盐或它们的组合。粘性聚合物可使用约 80-99wt% 烯烃单体和约 1-20wt% 第二单体制备。例如,粘性聚合物可通过约 83-97wt% 烯烃单体和约 3-17wt% 丙烯酸、丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、丙烯酸盐、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、(甲基)丙烯酸盐或它们的混合物共聚制备。在另一个实例中,粘性聚合物包含约 90-96wt% 烯烃单体和约 4-10wt% 的丙烯酸丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、丙烯酸盐、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 C_1-C_{20} 酯、甲基丙烯酸盐或它们的混合物。

[0083] 盐中的阳离子一般包括碱金属离子、碱土金属离子或过渡金属离子。例如,阳离子包括如钠、钾、钙、镁或锌离子。

[0084] 在可热成形膜的某些实例中,底胶层包含粘性聚合物,如乙烯甲基丙烯酸或乙烯丙烯酸。出人意料的是,这种底胶层能很好地粘合到可热成形膜中的含金属层上,并形成热成形后能从模子上取下的表面。

[0085] 市售粘性聚合物有 Dow Chemical Co. 的商品名为“PRIMACOR”产品。这样的一种共聚物是 PRIMACOR 3330,它含有 6.5% 丙烯酸和 93.5% 乙烯。其他市售粘性聚合物有 Dupont 的商品名为“NUCREL”,如 NUCREL 0403(乙烯和甲基丙烯酸的共聚物),商品名为“ELVALOY”(乙烯与丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸甲酯的共聚物)和“SURYLN”(乙烯和丙烯酸的共聚物)的产品。

[0086] 其他合适的市售粘性聚合物有 Dupont 的商品名为“BYNEL”(酸改性乙烯-醋酸乙烯酯聚合物)和“ELVAX”(乙烯-醋酸乙烯酯共聚物和乙烯/醋酸乙烯酯/酸三元共聚物)的产品。

[0087] 底胶层还可包含添加剂。合适的添加剂包括,但不限于抗氧化剂、UV 稳定剂、颜料、增塑剂、光泽控制剂、流平剂、抗静电剂、杀菌剂、杀真菌剂、填料,它们的组合,等等。

[0088] 可热成形膜

[0089] 本发明另一方面提供了一种可热成形膜,它包含底胶层和至少另一层。底胶层包含交联粘性聚合物,所述聚合物包含半结晶区和极性区。底胶层可以是可热成形膜的外层,可以是可热成形膜的一个或多个内层,也可以两种情况都有。

[0090] 底胶层可通过多种方法加入到可热成形膜。例如,包含粘性聚合物和/或其前体的合适组合物可以溶液、熔体、分散液等进行涂敷,然后干燥、固化等,原位形成底胶层。或者,包含粘性聚合物的底胶层可预先制成膜,例如借助挤出方法,然后粘合、层压或用其他方法结合到一个或多个其他层上,形成可热成形膜。所述底胶层可以在结合到可热成形膜的其他层之前交联,也可以在结合之后交联。在某些实施方式中,底胶层进入可热成形膜之后,底胶层可通过电子束辐射与粘性聚合物交联。

[0091] 底胶层可为要上底胶的表面提供连续、不连续、图案的或随机覆盖。如果要将底胶层制成膜,举例来说,可以将它浇铸到剥离衬料上。合适的剥离衬料包括,但不限于纸、双轴向取向聚酯,或者其一面或两面已经涂敷剥离涂层的双轴向取向聚酯。在某些实施方式中,剥离衬料有两层不同的剥离涂层,其中一个剥离涂层与底胶层的粘合力低于另一个剥离涂

层。使用之前,剥离衬料可以一直保护膜表面。

[0092] 无论是原位形成于要上底胶的表面,还是预形成膜,底胶层的厚度一般都要为待粘合在一起的表面提供所需的上底胶效果。所述厚度依用途而异。在许多应用中,底胶层厚度可达约 100 微米。例如,底胶层厚度在约 12-75 微米之间,或在约 20-65 微米之内。在许多实施方式中,所选厚度要使得在厚度最小的情况下获得所需粘合性能。例如,所述厚度约小于 20 微米。

[0093] 本发明可热成形膜包括那些具有装饰性表面外观的膜(以下称“装饰膜”)。装饰膜的表面外观可以多种多样。例如,表面看上去可以像涂过漆,具有木质纹理,具有金属光泽如镀铬光泽,像纸或羊皮纸,像石头或陶瓷材料,像皮革或其他织物,具有一种或多种图像元素或图案,包含文字数字信息,具有逆反射或镜面反射性质,具有荧光或磷光,具有光泽,没有光泽,或具有其他纹理,或者上述情况的组合。

[0094] 这里所用术语“金属化聚合物膜”指包含至少一层聚合物层和至少一层直接或间接靠近至少部分聚合物层的含金属层的可热成形膜。在某些实施方式中,含金属层中不含聚合物材料。例如,含金属层可以是只含金属材料的层。含金属层可包含金属或合金的连续层,它粘合到或者沉积在聚合物层上,如保护层。底胶层或连接层可位于金属层和聚合物层之间。

[0095] 可热成形膜各层可由一种或多种聚合物制备,可以是一种或多种聚合物与其他材料的复合物。复合物可以包含的合适材料有,例如无机颗粒或膜、金属、金属合金、颜料、钝化剂、硅烷化合物、金属螯合物、金属间组合物、有机材料、常规添加剂、它们的混合物等。

[0096] 图 2 所示为包含本发明底胶层的可热成形装饰膜的一个实施方式。可热成形膜 50 有一个外表面 52 和内表面 54。外表面 52 对应于可热成形膜制品的外表面。类似地,内表面 54 对应于可热成形膜制品的内表面。可热成形膜 50 具有多层结构,包括具有第一主表面 58 和第二主表面 60 的装饰层 56。任选第一底胶层 68(也称连接层)覆盖在装饰层 56 的第一表面 58 上。透明保护层 62 覆盖在底胶层 68 上。第一底胶层 68 不仅能在一定程度上保护装饰层,还有助于膜粘合到保护层 62 上。第二底胶层 70 可置于装饰层的第二表面 60 上。第二底胶层 70 可提高装饰层 56 与其他材料,如任选增强剂或背衬材料(未示出)、基底等之间的粘合。第一底胶层 68 和第二底胶层 70 的厚度一般最多约为 100 微米。在某些实施方式中,厚度可以在约 5-30 微米之间或约 6-13 微米之间。膜的各层可由一个或多个结构亚层组成。例如,本代表性实施方式的透明保护层 62 包含内透明涂层 64 和外透明涂层 66。

[0097] 装饰层 56 通常包含在可热成形膜中,提供具有所需视觉外观的外表面 52。一般地,装饰层至少可透过透明保护层 62 部分看到。装饰层 56 可以是连续的,也可以是不连续的。在某些实施方式中,装饰层 56 是含金属层的形式,至少为膜 50 的部分外表面 52 提供了金属外观。

[0098] 在某些实施方式中,含金属层是不透明和高度反射的,和/或具有经抛光后似镜面的光泽。金属层的光密度一般约为 0.9-3.0,可用 MacBeth TD 930 密度仪测定,使用黄色滤光镜。含金属层厚度一般为需要提供所需表面外观的厚度。厚度一般不大,以免对装饰膜的可热成形性造成负面影响。含金属层的厚度通常在约 50-2500Å 之间。在某些实施方式中,含金属层的厚度在约 300-1200 Å 之间。

[0099] 含金属层可从相当多的含金属材料中选取,例如金属、合金和金属间组合物。含金属材料可包含下述材料中的一种或多种:锡、铝、镉、镍、铁、锰、矾、钴、铅、金、铜、银、铬、锌、它们的合金、它们的混合物等等。

[0100] 透明保护层 62 覆盖在装饰膜 56 上,通常包含一种或多种透明涂层(例如图 2 所示 64 和 66)。这里所用术语“透明”指至少能允许部分光通过的材料。在某些实施方式中,透明材料允许超过 50%、75%、90%、95%或 100%的光通过。

[0101] 保护层可使用许多透光保护材料中的任何一种形成,只要它也能为可热成形膜 50 的外表面 52 提供下述性质中的一种或多种性质:耐磨性、所需高光泽或低光泽、颜色、所需高反射性或低反射性、耐候性、耐热性、防震性、弹性、防紫外性、抗氧化性、防水性、耐溶剂性等等。已知有许多种保护层,它们都可用于本发明的实践中。例如,透明保护层的一个实例包括分散在丙烯酸树脂中的热塑性氟化聚合物,如美国专利 5,968,657 所述。其它组合物如美国专利 6071621 所述。保护层中所含聚合物可以是交联聚合物,如交联聚氨酯。

[0102] 在可热成形膜的一个实例中,保护层 62 包含内透明涂层 64 和外透明涂层 66。内透明涂层 64 可用于许多目的,如提高下面的装饰层的反射性镜面外观,特别是当保护层具有金属外观的时候。内透明涂层 64 可由溶剂浇铸聚氨酯如脂族聚氨酯形成。溶剂基涂层一般能形成光滑表面,在这种表面上沉积含金属层不会影响膜的整体拉伸性质。当选用脂族异氰酸酯时,溶剂基涂层还能提供防侵蚀性。内透明涂层 64 的厚度一般在约 5-50 微米之间。

[0103] 基于溶剂的聚氨脂前体可以商品名“DESMOPHEN”购于 Bayer Corporation(宾夕法尼亚州匹兹堡)。合适的产品有聚酯多元醇(例如编号为 631A、650A、651A、670A、680、1100、1150 的产品);聚醚多元醇(例如编号为 550U、1600U、1900U、1950U 的产品);丙烯酸多元醇(例如编号为 A160SN、A375、A450BA/X 的产品)。透明涂层可由一种或多种多元醇形成,并与异氰酸反应形成聚氨酯。异氰酸酯购于 Bayer Corp.,商品名为“MONDUR”和“DESMODUR”,如 DESMODRU XP7100 和 DESMODRU 3300。

[0104] 外透明涂层可由包含水基脂族聚氨酯树脂的分散液形成,如美国专利 6071621 所述。外透明涂层的厚度一般在约 0.5-3.0mil 之间。外透明涂层能提供具有良好环境稳定性的保护涂层。市售水基脂族聚氨酯有 Avecia(荷兰 Waalwijk)的商品名为“NEOREZ”产品,如 NEOREZ XR 9699、XR 9679 和 XR 9603,购于 Bayer Corp 的商品名为“BAYHDROL”产品,如 BAYHDROL 121。聚氨酯组合物通常包含少量交联剂,如低于约 2.5%的二氮丙啶(diaziridine)。市售二氮丙啶的一个例子是 Avecia 生产的 NEOCRYL CX-100。

[0105] 图 2 所示膜的实例可用任何合适的途径制备。在一个代表性方法中,含有外透明涂层 66 的组分和/或前体的可涂布流体可以流延或者涂敷到剥离衬料上,干燥,和/或固化。内透明涂层 64 可以类似方式由包含所需组分或其前体的可涂布流体在外透明涂层 66 上形成。接着,可任选将底胶层 68 放置在内透明涂层上。底胶层可通过涂敷、层压等方法形成。装饰层 56 可涂敷或层压到底胶层上。如果装饰层是金属的,含金属层宜利用合适的技术形成,如溅射、蒸汽沉积、离子束沉积或化学气相沉积。第二底胶层 70 可置于装饰层上面。第二底胶层可通过涂敷、层压等方法形成。

[0106] 如图 2 所示,可热成形膜可包含一层以上的底胶层。在本发明可热成形膜的某些实施方式中,只用一层底胶层。举例来说,底胶层可紧靠装饰层。底胶层可在装饰层的任一

表面上。例如,底胶层可用来将装饰层粘合到另一个层上,如保护层。在这一实施方式中,底胶层可位于装饰层和保护层之间。在另一个实例中,底胶层可以是可热成形膜的外层。举例来说,底胶层可粘合到在最终热成形制品中装饰层的看不见的表面上。作为可热成形膜外层的底胶层可用来将增强材料粘合到热成形体上。

[0107] 在某些包含装饰层的可热成形膜中,装饰层可置于两个聚合物层之间。每个聚合物层可包含一种交联聚合物。

[0108] 在包含装饰层和保护层的可热成形膜中,可以采用一个或多个底胶层。例如,可热成形膜的结构顺序可以是底胶层-装饰层-保护层,装饰层-底胶层-保护层和底胶层-装饰层-底胶层-保护层。在某些实例中,保护层和底胶层都交联。

[0109] 热成形工艺

[0110] 图 3-9 所示为将本发明可热成形膜热成形为三维成型膜的方法。对于本发明底胶层和可热成形膜,可以使用其他热成形工艺。

[0111] 在图 3 中,可热成形膜 72 由合适的传送设备(未示出)如辊等提供,并在操作中使之靠近阳模 74。膜 72 通常用合适的工具,如夹框 78,以绷紧态支撑住。膜的外表面 80 相当于要成型的物品的可视表面,该外表面相对阳模 74 而言朝外,而膜的背面 82 朝向阳模 74,并可与阳模主表面 86 接触。背面 82 可以是本发明的底胶层。阳模 74 一般保持在合适温度下(例如模温一般在室温至约 120℃或约 60-85℃范围内)。如果需要,也可任选将加热元件(未示出),如 IR 加热器,紧靠绷紧的膜 72 放置,提供额外的加热能力。

[0112] 阳模 74 包含一个或多个具有所需形状和轮廓的阳模表面(本领域也称作“台”)。一个或多个阳模表面的数量和相对位置取决于下述因素:所形成形状的特性,要形成的目标是否包含一个或多个独立组件,是否用膜同时热成形一个以上的这种形状或制品。为了清楚起见,图中只示出了单个阳模表面。阳模表面可以有各种高度,可以有圆滑或尖锐的边缘,可以是斜的,也可以是平的,也可以根据需要具有其他轮廓。如图所示,阳模表面包含一个或多个侧壁 84、主顶表面 86 和侧壁与顶表面之间的边缘形式的过渡区 88。为了说明,图中所示阳模 74 有向上的表面。在实际操作中,成形过程中所用阳模表面或其他模表面可以根据需要向上、侧向或向下。

[0113] 可以认为顶表面 86 是模的“主表面”。这里所说模主表面对应于用热成形方法形成的三维制品的可见部分。即,在开始形成图 3 所示三维成形膜之前,三维制品或三维成形膜的主表面(例如图 4-9 中的区域 75)由膜 72 与阳模接触的部分(即膜位于阳模 74 主表面 86 上面的部分)形成。

[0114] 反之,阳模次表面对应于用热成形方法形成的三维制品看不清楚的部分。即,阳模次表面包括侧壁 84 和位于侧壁 84 与夹具 78 之间的模表面。所得三维成形膜或三维制品的次表面(例如图 4-9 中的区域 76)由膜悬在阳模次表面上但不与阳模接触的部分形成,如图 3 所示。

[0115] 阳模可包括将模主表面和次表面连接起来的过渡区 88。在各图所示阳模中,过渡区是边缘部分。模的形状决定了过渡区的大小和几何形状。这里所说过渡区一般认为是部分次表面。

[0116] 如果在本方法中采用本发明的可热成形膜,则底胶层可以是膜的外层,并与阳模表面接触。在传统热成形工艺中,底胶层不能与任何模表面直接接触。因此,在传统工艺中,

阳模不能像图 3 和 4 中那样用来形成三维成形膜。传统底胶层易与跟它接触的任何模表面强烈粘合。要从模上取下含有传统底胶层的膜,又不使膜撕裂,是很困难的。即便在模表面上涂上隔离剂,传统底胶层还是容易粘在上面。

[0117] 而本发明的底胶层存在于可热成形膜表面上并与模表面接触时,它粘在模表面上的趋势大为降低。所述底胶层在室温下一般没有粘性。与传统底胶层相比,本发明底胶层更容易从模表面上分离。此外,本发明底胶层能为要粘合在一起的材料之间,特别是在含金属材料 and / 或含有极性和 / 或氢键官能团的聚合物之间(例如聚氨酯聚合物等)提供优异的结合能力。

[0118] 在图 4 中,膜 72 可通过常规技术使之与阳模表面吻合,例如在加压和 / 或抽真空并适当加热的条件下。这可通过移动夹框 78 和 / 或阳模 74 实现。在某些实施方式中,膜 72 可通过抽真空与阳模 74 接触。因此,阳模可以是孔性的,具有 / 或含有通道(未示出),以利于形成真空。在某些实施方式中,避免加压,以减小损害膜外表面的危险。最初的热成形步骤可认为是预成形步骤。在某些实施方式中,将三维成形膜转移到阴模上时,它可进一步受到拉伸。在其他实施方式中,三维成形膜在转移到阴模上时未受到进一步拉伸,它转移到阴模上仅仅是为了便于回填增强剂。

[0119] 整个三维成形膜的厚度并不均匀。主表面 75(即图 4 中膜与阳模主表面 86 接触的部分)的厚度大于次表面 76(即图 4 中膜邻近侧壁 84 和邻近位于侧壁 84 和夹子 78 之间的阳模表面的部分)的平均厚度。在某些实施方式中,三维成形膜位于阳模 90 的过渡区 88 上面的那部分最薄。膜在靠近阳模主表面 86 的主表面 75 的厚度基本上是均匀的,而且在热成形之前基本上等于聚合物膜的厚度。

[0120] 这里所用术语“基本均匀”用来描述三维成形体或物品主表面的厚度、光密度或其他物理性质时,指厚度、光密度或其他物理性质在整个主表面之内的差异约小于 10%。在某些实施方式中,厚度、光密度或其他物理性质在整个主表面之内的差异约小于 5% 或 3%。

[0121] 这里所用术语“基本相等”指作比较的性质差别约小于 10%。在某些实施方式中,作比较的性质差别约小于 5% 或 3%。

[0122] 所述厚度与热成形过程中三维成形体或物品伸长部分的伸长量相关。因此,三维成形体或物品沿次表面的平均张力一般高于沿主表面的张力。而且,沿主表面的张力可基本上是均匀的。

[0123] 类似地,当可热成形膜是金属聚合物膜时,三维成形体或物品沿着次表面的平均光密度一般低于沿主表面的光密度。沿主表面的光密度可基本上是均匀的。

[0124] 在阳模上预形成膜 72 的好处即使在预形成阶段也是显而易见的。在传统成膜工艺中(例如在没有模塞帮助的情况下,仅在阴模表面上形成膜),伸长程度最大的是沿着三维成形体或物品顶表面的那部分膜。结果,这样的表面容易发生应力致白、爆裂、龟裂,失去亮度、光泽、反射性和色密度等等。在最后的制成品中,这些主表面是对制品外观的整体视觉效果影响最大的因素。

[0125] 相反,本发明方法在更大程度上保护了这些对视觉影响更为显著的表面。膜伸长最大的部分通常是那些在靠近阳模次表面形成的部分。在这种方式下,三维成形膜的主表面 75(邻近阳模 74 的主模表面 86)的视觉质量基本上得以保留。实际结果是,这种热成形方法会将伸长引起的视觉缺陷转移到对视觉效果影响不大的区域。在最终制成品中,主表

面对制品的整体外观视觉效果影响最大。

[0126] 虽然次表面（例如侧面和边缘）比主表面（即顶表面）伸长的程度大，但这些表面伸长还是可以接受的，因为在所得到的三维制品中，它们对视觉效果的影响小于主表面（即顶表面）。结果，失去反射性、亮度、色密度和雾化等现象主要发生在次表面上，而不是主表面上。

[0127] 在阳模 74 上预形成膜后，要将三维成形膜 72 转移到阴模 90 上。阴模可保持在能使聚合物膜发生软化的合适温度下（例如，阴模温度可以在室温至约 120℃ 或约 60–85℃ 范围内）。例如，模子可保持在足以使聚合物材料软化的温度下。

[0128] 如图 5 和 6 所示，膜通常直接从阳模 74 转移到阴模 90 上。在转移过程中用阳模 74 为膜 72 提供支撑可以避免使用另外的中间支撑件来完成转移。任何发生在加工部件之间的额外转移步骤都会增加破坏纤巧的可热成形膜的危险。因此，在该转移阶段，用阳模 74 支撑预成形片有利于保护预成形片的热成形结构，方便了在本发明实践中对弹性非支撑膜的使用。当热成形膜是装饰性非自支撑膜时，这种在模之间直接转移特别有利。非自支撑膜从阳模上取下时一般不能充分保持预形成的形状。

[0129] 在图 5 中，负载并支撑三维成形膜 72 的阳模 74 与相应的阴模 90 恰好可以吻合。阴模的主表面 96 对应于阳模 74 的主表面 86，而其侧壁 94 对应于阳模 74 的侧壁 84。一般说来，这两种模吻合的方式类似于空腔模的两半模具相扣合在一起的方式。阴模 90 一般包含一个或多个阴模穴，分别对应于阳模上的一个或多个阳模表面。

[0130] 当两个模子相扣合时，载有三维成形膜的阳模表面填入阴模穴内。阴模穴比阳模表面至少大一个膜 72 厚度。不同模子的尺寸一般要提供足够的空隙，使膜在两个模子扣合时不发生刮擦、磨损、撕裂、褶皱或搅乱。也就是说，阴模穴一般要足够大，使得膜 72 能置于两个模子之间而不受损。阳模表面与阴模穴内的膜之间要贴紧，而不能太宽松。

[0131] 在某些实施方式中，阴模比阳模大得多，使得膜 72 的外表面与阴模穴的内壁之间是分开的。这之间的距离不宜太大，也不宜太小。如果距离太大，则将膜从阳模转移到阴模上时，主膜表面会伸长太多。这样伸长将破坏这些表面的视觉效果。两个模子之间间隙的大小取决于所形成物品的尺寸和形状。在某些实施方式中，阴模的尺寸可提供约 1mm 的间隙。在某些实施方式中，间隙小于约 0.5mm，小于约 0.3mm，或小于约 0.22mm。

[0132] 一旦阴模与阳模扣合在一起，预形成片 72 就从载体阳模 74 上直接转移到阴模 90 上，如图 6 所示。这可通过任何合适的技术完成，如对阳模施加压力，和 / 或对阴模 90 抽真空。在某些实施方式中，通过阴模抽真空可最大程度减小膜的外表面受损的风险。如果底胶层是可热成形膜的外层，则阴模 90 可以是孔性的和 / 或包含通道（未示出），以利于真空转移。转移完成后，可将阳模 74 从阴模上拉出，如图 6 所示。此时，面向阳模表面的膜表面 82 就露出来了，连在阳模上时暴露在外的表面 80 则面向阴模。

[0133] 在某些实施方式中，膜 72 转移到阴模 90 上之后，可对其再进行热成形，以与阴模表面吻合。再次热成形的结果是膜会再次伸长一些，但不严重。

[0134] 与不在阳模上预成型而直接在阴模上形成类似形状的工艺相比，降低了三维成形膜沿主表面 75 方向伸长的程度。例如，不借助模塞在阴模上形成三维成形体时，模沿主表面的平均厚度变化约为 22%。主表面的厚度一般小于膜成型前的厚度。相反，如果使用本发明方法，则沿主表面的平均厚度变化只有约 2%。十倍的改善率表明用本发明方法可在更

大程度上保持膜沿主表面方向的初始厚度。由于厚度的减少直接关系到膜的亮度、色密度、反射性和其他重要视觉性质的损失,因而可以认为根据本发明方法形成的膜在更大程度上保持了这些性质。

[0135] 用上述热成形工艺得到的制品也与借助模塞方法得到的制品不同。借助模塞的热成形方法使用模塞或活塞将夹住的受热膜推进模子。借助模塞的方法会使膜基本均匀伸长,且总厚度在整个热成形形体上相当均匀。主表面方向的总厚度基本上等于次表面上的厚度。但是,所述厚度通常小于用来制备三维制品的膜厚度。相反,本发明方法所制备的成形体在主表面上厚度均匀,但为与模子吻合而拉伸的部分较薄,如图 3-8 所示。另一个显著特征是,三维制品沿主表面方向的膜厚度与热成形之前的膜厚度大致相等。

[0136] 如果本发明的热成形膜足够坚固,能够实现自支撑,则可将其冷却,从阴模中取下并储存起来,进一步加工,与其他部件组合,或按其他所需方式使用。但是,如果热成形膜不是自支撑类型,如同许多装饰膜如金属化聚合物膜中的情况那样,则可在将热成形膜从阴模上取下之前增加其强度。用来增加强度的增强剂和方法视要形成的成形体的性质而定。

[0137] 图 7 所示为增强三维成形膜的一个实例。可在热成形膜 72 支撑于阴模 90 上的时候用可固化流体 100 回填,以保持形成的膜形状。回填操作可利用任何合适的技术完成,如注模、挤塑、浇铸等。例如,美国专利 6083335 描述了通过注模完成回填的方法。但是,如果模压不适当,则会破坏膜的外观,因此,对于那些外观比较重要的膜,回填时的压力一般较低。在这些实施方式中,一般不用注模或挤塑方法,因为这些方法要加热加压,这会影响膜表面的外观。可用浇铸技术增加热成形体的强度,最大程度减少对膜的损害。填满空隙后,让流体发生硬化,使三维制品从模子上取下时受到支撑底胶层可帮助将膜粘合到所得增强体上。

[0138] 回填流体的性质可依所得物品的要求性质而异。如果所述物品要与非平整表面顺应,则要求流体固化形成弹性或可塑可变形材料。例如,在以车用铭牌为代表的应用中,只需制造同一种铭牌,就可用在面板线条各异的多种类型的汽车上,而不需要分别针对不同的车辆专门设计不同的铭牌。如果制造的物品要安装到平整表面上或起结构支撑的作用,则流体最好能固化形成更硬的非弹性体。

[0139] 用作回填增强剂的典型流体一般包括一种或多种聚合物和 / 或聚合物前体。根据不同情况,聚合物和 / 或所得聚合物的代表性例子有一种或多种环氧化物、聚氨酯、聚亚酰胺、聚酰胺、聚硅树脂、氟聚合物、聚酯、聚乙烯、聚(甲基)丙烯酸酯、它们的共聚物等。在某些实施方式中,优选聚氨酯聚合物或形成这种聚合物的原料。回填材料可以是热塑性或热固性材料。可在低于热成形温度的温度下固化的热固性材料一般用于装饰膜中,以避免破坏膜的外观。热固性聚合物和 / 或前体具有一种或多种固化 / 交联官能度,如可化学交联官能度(例如,羟基官能团在多官能异氰酸酯交联剂存在下交联时形成的氨基甲酸酯连接链)、能量诱导交联官能度(例如通过阳离子或自由基机理发生固化的(甲基)丙烯酸酯或环氧侧基),它们的组合等。

[0140] 适用于回填的许多流体是已知的和 / 或市场有售。适合用作回填增强剂的代表性材料见述于 EP 392847 B1;美国专利 6071621;美国专利 5968657;美国专利 4115619;WO 88/07416 等。

[0141] 所得物品的安装面 102 任选配备有连接系统。在某些实施方式中,连接系统包含

压敏粘合剂,可将所得物品粘合并 / 或固定在所需基底上。这可通过许多途径实现。在图 8 所示的一种方法中,可将含有压敏粘合剂或其前体的流体组合物涂敷到安装面 102 上,然后干燥或者固化形成压敏粘合剂层 104。在使用之前,可用合适的剥离衬料 108 保护粘合剂的外露面。底胶和 / 或连接层或处理层(未示出)可任选置于安装面 102 和粘合剂层 104 之间,用于提高与安装面的粘合力。如果采用底胶层的话,它可以是本发明的底胶层。也可以使用其他传统底胶层。

[0142] 形成带连接系统的安装面的另一种方法示于图 9。可在安装面 102 上加一层双面泡沫胶带 112。用剥离衬料 118 保护外粘合面。需要露出粘合面时,可将剥离衬料揭去,让物品粘合所需基底上。可用于本发明的双面胶带的一个实例是 3M(St. Paul, MN) 公司生产的双面泡沫胶带。

[0143] 双面胶带可在将物品从阴模上取下之前或之后粘合到模塑物品上。如果在取下之前粘合,则同样可任选在空隙中回填的流体硬化之前或之后粘贴胶带。通常当物品尚在阴模中时粘贴胶带更加方便和 / 或更适合。例如,在相对较大的板中同时模塑许多独立的物品,随后从板上取下并通过修整、激光切割、模切等进一步加工时,这样做更加方便。在流体硬化之前粘贴胶带还有助于平整一个或多个各阴模空穴中的回填流体。

[0144] 同样在图 9 中,可用任选底胶或连接层(未示出)增强胶带与成形体之间的粘合作用。在施用胶带 112 之前,可在全部或部分安装面 102 上形成底胶层。此任选底胶层可由任何合适的传统底胶组合物或本发明底胶组合物配制。随后可将所得结构从模子上取下,并储存、切割、修整、进一步加工、与其他部分组装,或根据常规方法按照需要使用。

[0145] 图 4-9 中,阳模与阴模,或者至少是这些模子的成型表面,通常包含具有剥离特性的材料,以便所得成型膜能从模子上取下。在某些情况下,可将合适的材料,如氟聚合物、硅树脂聚合物等加入模子中形成一个整体。或者,可根据需要,每隔一段时间将一种或多种传统脱模剂涂敷到模子上。

[0146] 下面结合实施例说明本发明。

实施例

[0147] 实施例 1-4

[0148] 混合表 1 所示各种聚氨酯分散体和按聚氨酯分散体固体总重计约 1wt% 的交联剂(NEOCRYL CX-100),及约 10wt% 丁基卡必醇溶剂,制备各种膜。采用常规工具,如辊涂器,将所得组合物涂敷到涂有隔离剂的聚酯膜上,形成厚约 1mil 的干膜。在 93°C 干燥该涂层膜 2 分钟,然后在 140°C 干燥 3 分钟。

[0149] 混合约 10 重量份 DESMOPHEN 651A65、25 重量份 DESMOPHEN 670-80、1 重量份乙酸丁酸纤维、58 重量份 DOWANOL PM 乙酸酯和甲基异丁基酮的 50/50 的混合溶剂,制备溶剂基的多元醇组合物。搅拌所得组合物,充分混合。向组合物中加入 500ppm 二月桂酸二丁基锡催化剂和足量的异氰酸酯(DESMODURZ4470),使异氰酸酯与羟基之比在约 0.8-1.2 之间。然后用常规方法将组合物涂敷到干燥后的各第一层膜上,形成的干厚约为 1mil。然后利用合适的升温程序干燥并固化所得膜,如在 150° F(66°C) 停留约 1.5 分钟,在 200° F(93°C) 停留 1.5 分钟,在 300° F(149°C) 停留约 1.5 分钟。

[0150] 接着在含有涂层的膜上蒸气涂敷锡,使光密度在约 0.9-3 之间。然后用 5Mrad 和

175kV 的电子束辐射负载在（例如通过热熔涂敷或挤塑到）聚酯隔离膜上的 1mil 厚乙烯丙烯酸层（EAA，购于 Dow Chemical Company 的 PRIMACOR 3330，含 6.5% 丙烯酸和 93.5% 乙烯），接着用加热辊隙层压到锡涂层上。此辊隙加热到约 210° F (99°C)。去掉隔离膜。

[0151] 在制备热成形膜中，先制备一个含有阳文字母“O”的阳模。该字母总体尺寸为 42mm×40mm，最大深度 7mm。“O”的外边缘与内边缘之间的宽度约为 8mm，斜度约为 8 度。将膜贴合到该模上，使 EAA 面朝向模子，对膜进行热成形。用热风鼓风机对膜加热，将模子加热到约 160° F (71°C) 的温度下。加热之后，抽真空至约 26 英寸 (66cm) 汞柱，形成膜。成形后，将负载成型膜的阳模置于对应的阴模中，加热至 160° F (71°C)，利用约 26 英寸 (66cm) 汞柱的真空进一步成型。

[0152] 第二次成型之后，测定膜厚度。初始膜厚度约 4.4mil (0.2mm)。在“O”的内边缘和外边缘之间的顶表面（即主表面）上，利用本发明方法热成形的厚度为 4.2mil (0.1mm)。顶表面（即主表面）未使金属层变薄。同一种膜的另一个样品仅在阴模中成型，相应的顶部厚度为 2.8mil，金属层明显变薄。

[0153] 阴模成型后，将聚氨酯增强层填入模子中，具体方法是将等当量的 LEXOREZ5901-300 多盐多元醇（购于 Inolex Chemical Co.）、约 500ppm 二月桂酸二丁基锡催化剂和 DESMODUR N-100 聚异氰酸酯（购于拜耳公司）灌入真空成形膜中。如果膜由阴模支撑，则混合物流入空穴中。模子中的热量足以引起混合物固化。

[0154] 可将诸如聚酰胺膜（MACROMELT 6240）等膜施涂在未固化的聚氨酯上，提高胶粘带与聚氨酯之间的粘合力。可将压敏胶粘带，如 EP 392847 A2 所述泡沫胶带粘合到聚酰胺膜上。可在胶带上粘合剥离衬料，防止遭受灰尘污染或其他污染。接着可将制品从阴模中取出，冷却并进一步加工，例如模切。

[0155]

表 1：与底胶层结合的聚氨酯层	
实施例	聚氨酯分散体
1	BAYHYDROL 110
2	BAYHYDROL 121
3	NEOREZ XR 9699
4	NEOREZ XR 9603

[0156] 实施例 5-7 和比较例 1

[0157] 由 93.5wt% 乙烯和 6.5wt% 丙烯酸反应生成的乙烯丙烯酸（EAA）共聚物与紫外线稳定剂（1.35wt% 2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔戊基苯酚和 0.9wt% 2-羟基-4-(辛氧基)二苯甲酮）混合，并以 1.35mil 厚的膜形式挤塑到 92 标准 (gauge) 聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 衬料上。用加速电压为 175kV 下以剂量为 3、5、7 兆拉德 (Mrad) 的电子束辐照各 EAA 膜样品。其中，比较例 1 不受电子束辐射，实施例 5 受 3Mrad 辐射，实施例 6 受 5Mrad 辐射，实施例 7 受 7Mrad 辐射。然后将每个 EAA 膜样品切成 1 英寸宽的膜条。取下 PET 衬料，将样品插入带密封炉的 Instron™ 张力测定仪的样品夹具中。在测定机械性质之前，将样品温度调整到 160° F (71°C)。样品夹具的间距为 2 英寸，夹具分开速度为 12 英寸 / 分

钟。下面是记录的四个样品的数据。

[0158] 表 2 :机械性质

[0159]

样品	电子束辐射剂量	厚度 (英寸)	力 (lbs)	拉伸强度 (psi)	伸长百分数 (%)
比较例 1	0Mrad	0.00135	1.73	1287	360
实施例 5	3Mrad	0.00135	0.83	608	> 400
实施例 6	5Mrad	0.00135	0.90	675	> 400
实施例 7	7Mrad	0.00135	0.93	680	> 400

[0160] 所有受辐射的样品（实施例 5-7）在最大伸长量处的拉伸强度均低于未交联的同种样品（比较例 1）。拉伸强度比（交联粘合剂聚合物在最大伸长百分数处的拉伸强度除以未交联粘合剂聚合物在最大伸长百分数处的拉伸强度）在实施例 5 中为 0.47, 在实施例 6 中为 0.52, 在实施例 7 中为 0.53。

[0161] 此外, 还用差式扫描量热器 (DSC) 分析了表 2 中各样品。将样品从 -50℃ 加热到约 200℃。图 10 所示为比较例 1, 图 11 为实施例 5 的, 图 12 为实施例 6 的, 图 13 为实施例 7 的 DSC 曲线图。所有 DSC 曲线均在约 100℃ 处有一个吸热峰。DSC 曲线的形状随着电子束辐射样品的剂量的增加而改变。例如, 肩峰 S 的位置随着辐射的增强而发生偏移。DSC 曲线的位移证明聚合物结构发生了变化。

[0162] 对于本领域技术人员来说, 仔细考虑本说明书或实际操作本发明所述实施方式之后, 本发明的其他实施方式是显而易见的。只要不背离本发明的真实范围和本旨, 如下面的权利要求所提示的那样, 本领域技术人员可对本发明所述原理和实施方式作出各种删减、改进和改变。

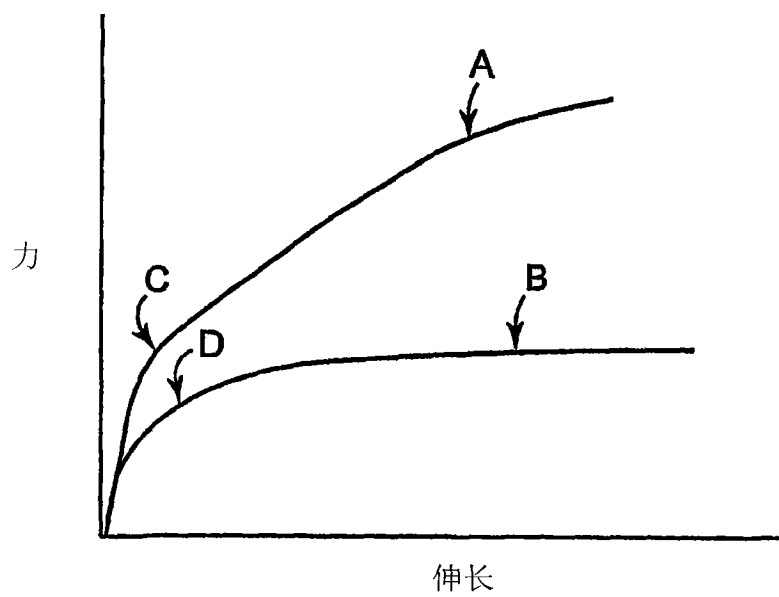


图 1

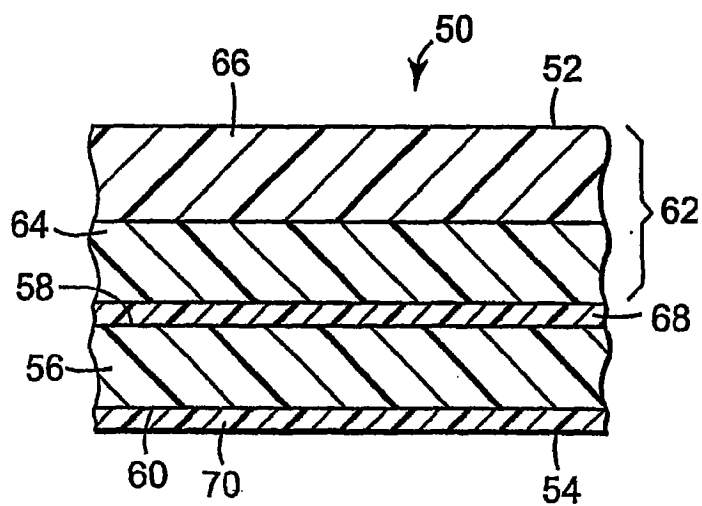


图 2

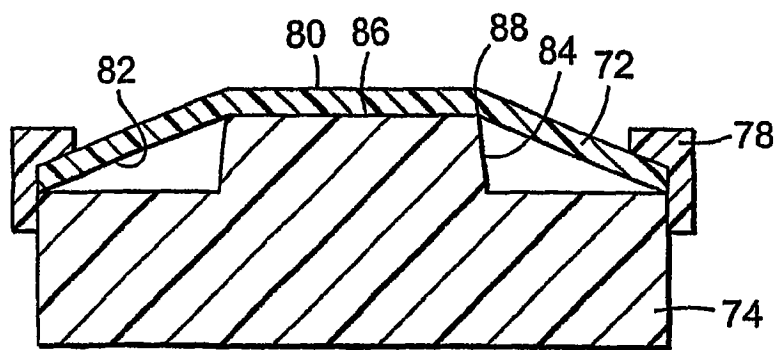


图 3

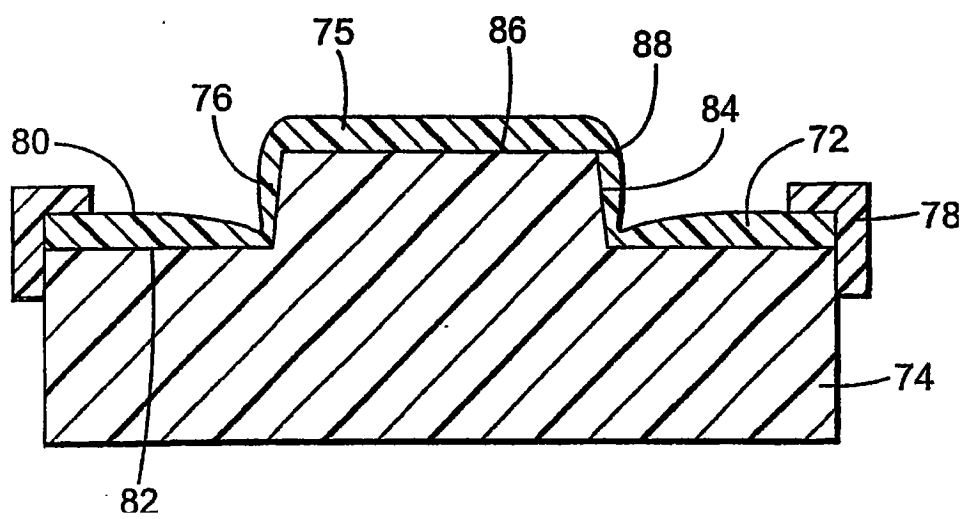


图 4

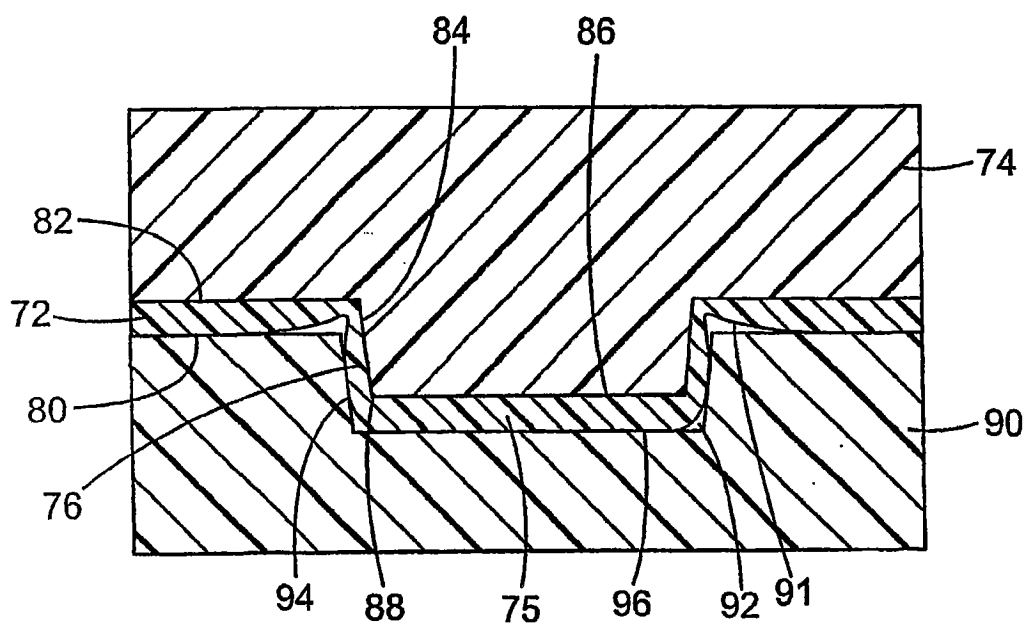


图 5

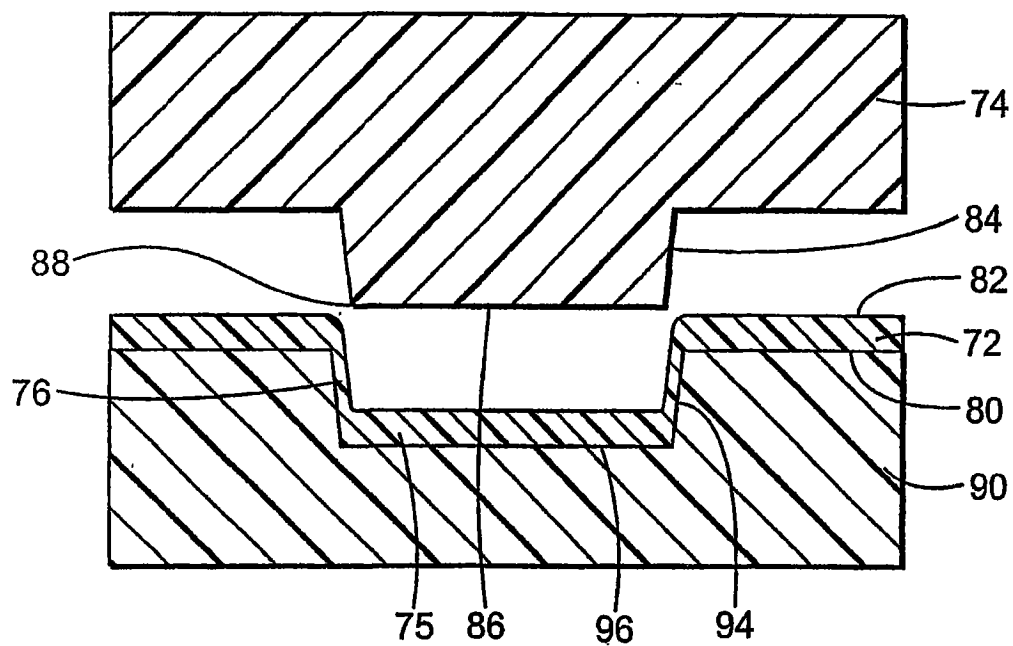


图 6

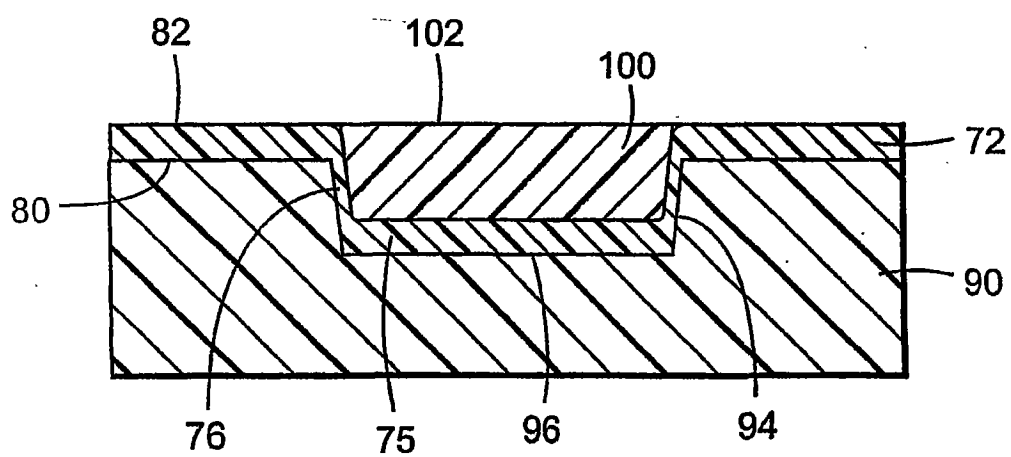


图 7

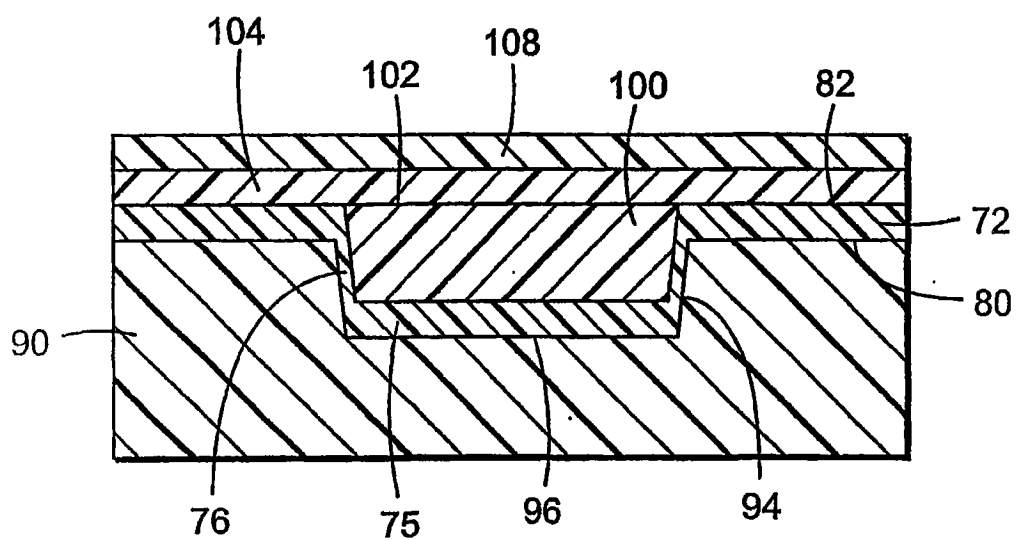


图 8

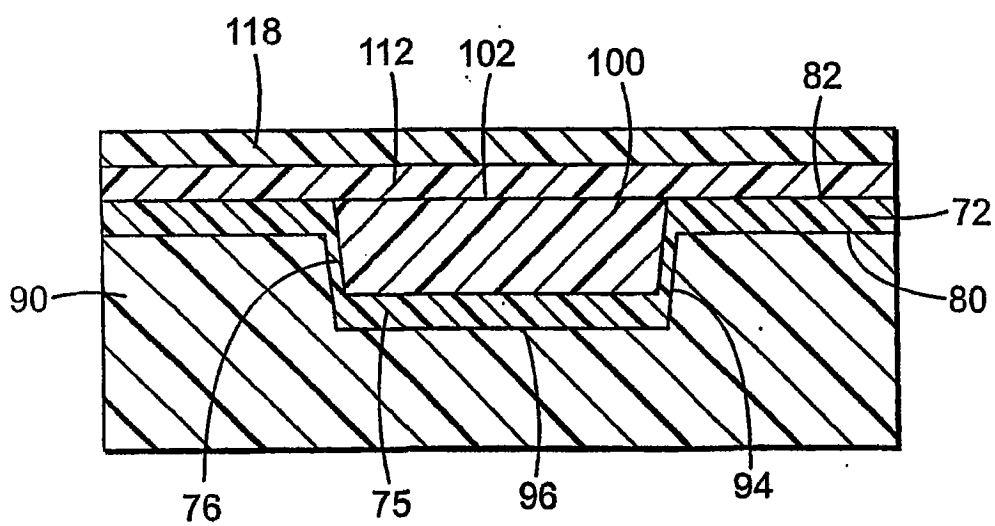
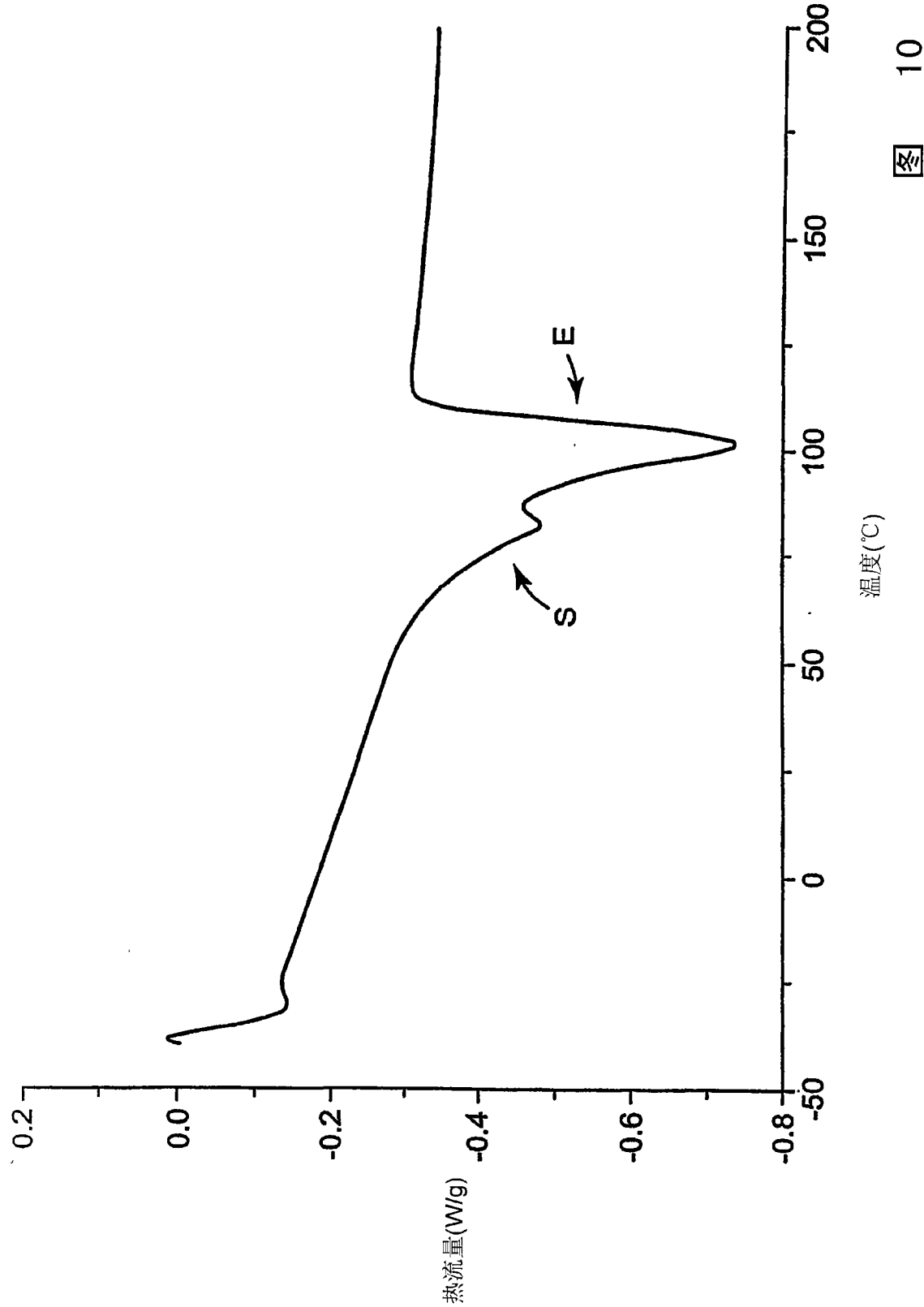


图 9



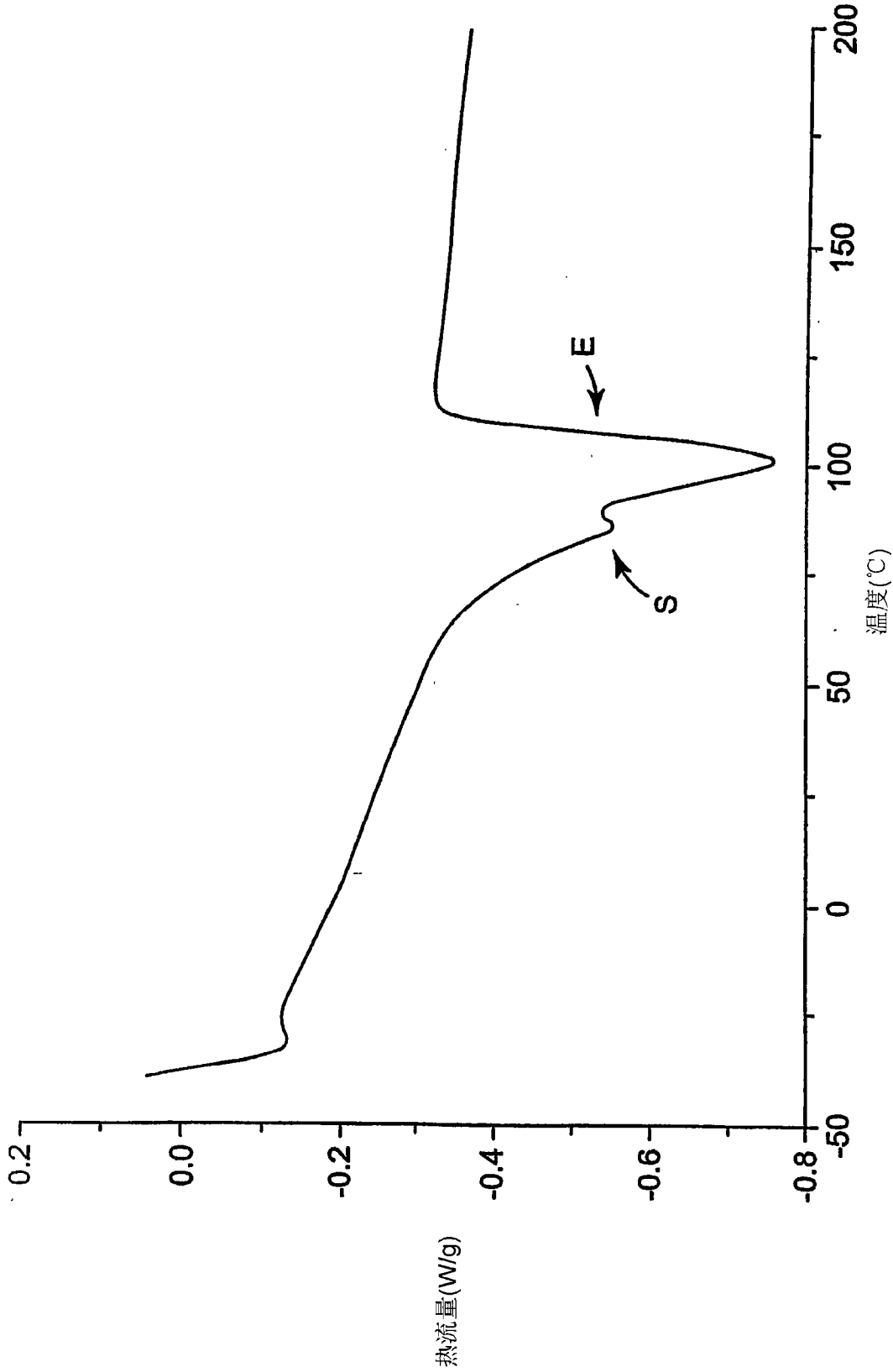


图 11

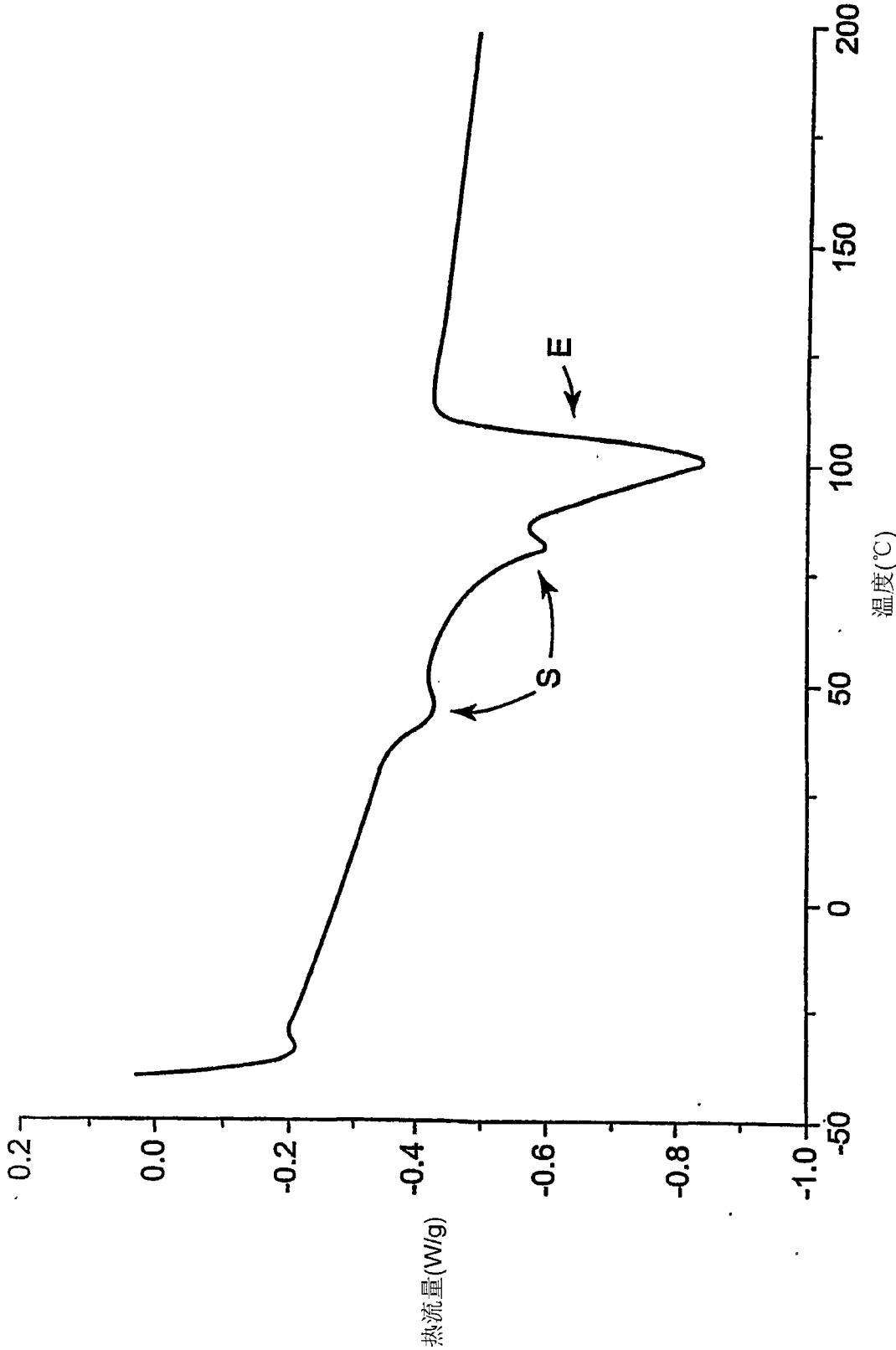


图 12

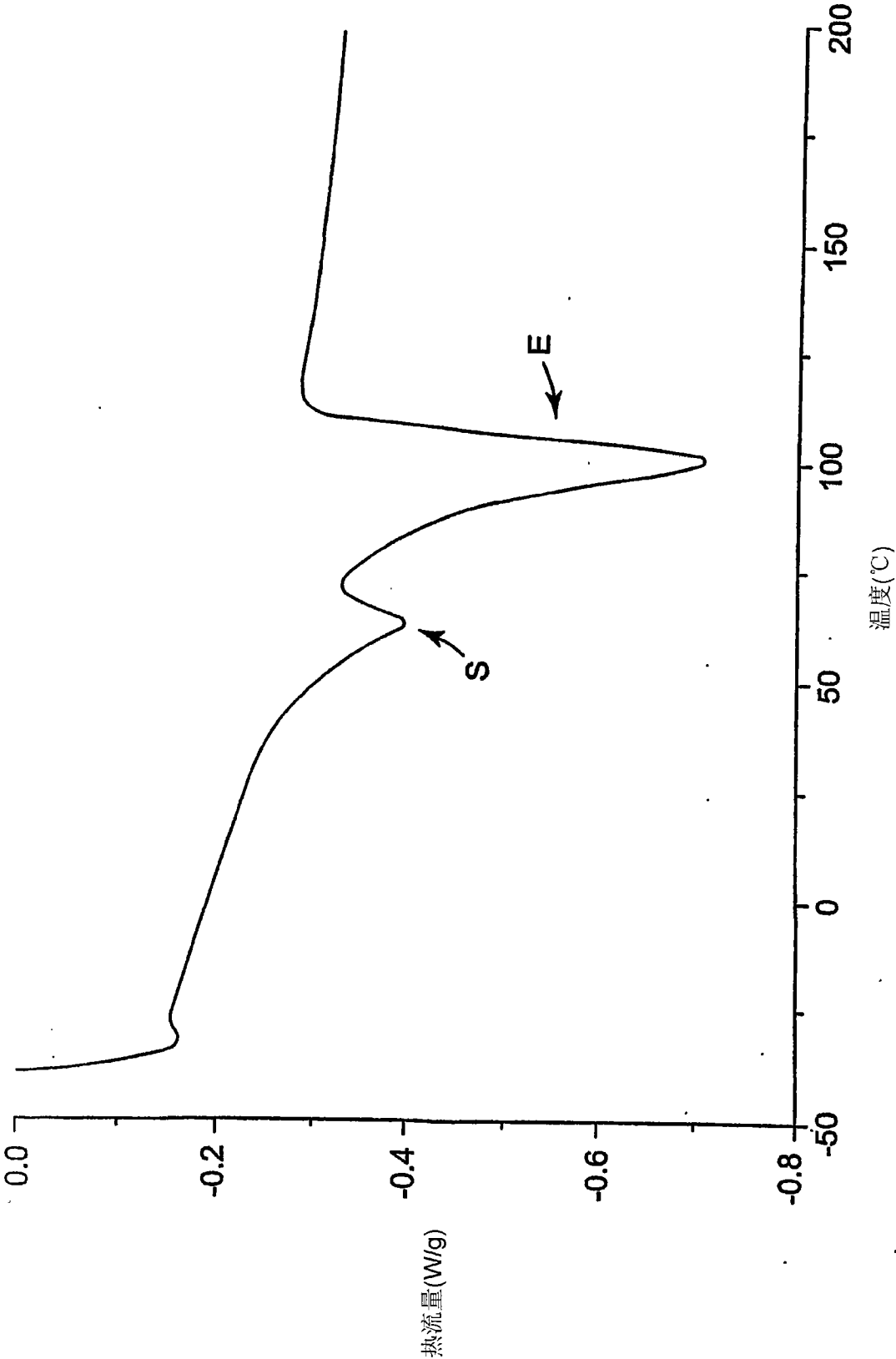


图 13