



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00131794.6

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1198716C

[22] 申请日 2000.10.19 [21] 申请号 00131794.6

[30] 优先权

[32] 1999.10.19 [33] US [31] 09/419,760

[71] 专利权人 圣戈本操作塑料有限公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 M·弗里德曼 周喜先

审查员 周述江

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

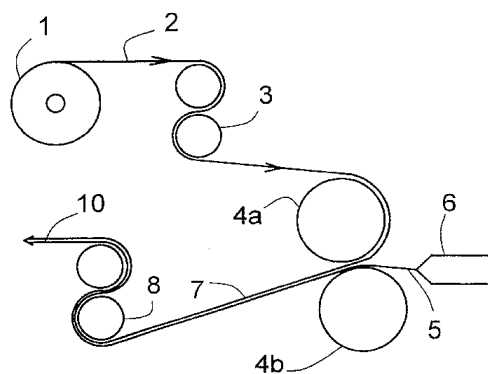
代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 1 页

[54] 发明名称 抗冲击性多层保护膜

[57] 摘要

用于涂布合成的环境表面的透明多层膜，包括露出的保护层和下层的缓冲层。露出层主要是氟取代的烯烃聚合物如聚偏氟乙烯与丙烯酸类聚合物的混合物。缓冲层是选自下列的低模量聚合物：抗冲击改进的丙烯酸类聚合物、乙烯乙酸乙烯酯聚合物和茂金属催化的聚乙烯，该聚合物的弹性模量小于约 30,000psi (207MPa)。缓冲层基本上没有氟化聚合物。多层膜还有任选的另外的热粘合层，该层为氟取代的烯烃聚合物和丙烯酸类聚合物的混合物。任何一层还可以包含填料和用于提供极低光泽外观的添加剂。



1. 一种多层膜，包括：

包含氟取代的烯烃聚合物和丙烯酸类聚合物的共混物的保护层，

5 牢固地粘合在保护层上的缓冲层，该缓冲层包含弹性模量小于 207MPa 和基本
上没有任何含氟聚合物的抗冲击性聚合物，

粘合在缓冲层与保护层相背一面上的热粘合层，该层包括氟取代的烯烃聚合
物和丙烯酸类聚合物的共混物。

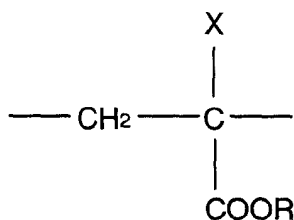
2. 如权利要求 1 所述的多层膜，其特征还在于所述热粘合层不含粘合剂底漆。

10 3. 如权利要求 1 所述的多层膜，其特征还在于所述抗冲击性聚合物具有按照
ASTM D-256 测定的至少 30J/m 的抗冲击性。

4. 如权利要求 3 所述的多层膜，其特征还在于所述保护层、缓冲层和热粘合
层都是光学透明的。

5. 如权利要求 1 所述的多层膜，其特征还在于所述抗冲击性聚合物是选自下
15 列的热塑性聚合物：抗冲击改进的丙烯酸类聚合物、聚(乙烯乙酸乙烯酯)、茂金属
催化的聚烯烃以及它们的混合物，和

以层中存在的聚合物总量为 100 重量份为基准计，保护层和热粘合层各自独
立地包括含 45-95 重量份选自下列的单体的含氟聚合物的共混物：偏氟乙烯、氟
乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、一氯三氟乙烯、乙烯-一氯三氟乙烯、以
20 及它们的混合物的共混合，或这类含氟聚合物的共混物；和 5-55 重量份包括下式
(I) 的聚合单元的丙烯酸类聚合物：



其中，X=H，或有 1-4 个碳原子的烷基，

R=有 1-4 个碳原子的烷基，缩水甘油基或有 1-4 个碳原子的羟烷基。

25 6. 如权利要求 5 所述的多层膜，其特征还在于所述抗冲击改进的丙烯酸类聚
合物以颗粒的熔融共混物存在，该颗粒有第一组合物的芯和包围芯的第二组合物的
壳，两种组合物中的一种包括乙烯和选自下列的羧酸化合物的共聚物：丙烯酸、甲

基丙烯酸以及它们的混合物，另一种组合物是一种弹性体。

7. 如权利要求 5 所述的多层膜，其特征还在于所述抗冲击性聚合物主要由聚(乙烯乙酸乙烯酯)组成。

8. 如权利要求 5 所述的多层膜，其特征还在于所述抗冲击性聚合物主要由茂金属催化的聚烯烃均聚物、共聚物或它们的混合物组成。

9. 如权利要求 5 所述的多层膜，其特征还在于所述茂金属催化的聚烯烃是聚乙烯的均聚物、共聚物或它们的混合物。

10. 如权利要求 1 所述的多层膜，其特征还在于所述热粘合层具有和保护层相同的组成。

11. 如权利要求 1 所述的多层膜，其特征还在于以所述层中存在的聚合物总量为 100 重量份计，至少一层还包含 0.1-10 重量份吸收紫外光的添加剂，条件是所述层为光学透明。

12. 一种耐候性和耐污性复合结构，包括：

有装饰表面的基底，和

15 覆盖该基底的多层膜，该多层膜包括：

包含氟取代的烯烃聚合物和丙烯酸类聚合物的共混物的保护层，

牢固地粘合在保护层上的缓冲层，该缓冲层包含弹性模量小于 207MPa 和基本上没有任何含氟聚合物的抗冲击性聚合物，

20 粘合在缓冲层与保护层相背一面上的热粘合层，该层包括含氟取代的烯烃聚合物和丙烯酸类聚合物的混合物。

13. 如权利要求 12 所述的耐候性和耐污性复合结构，其特征还在于所述结构具有按照 ASTM D3679 测定的至少 6.8N·m 的抗冲击性。

14. 如权利要求 13 所述的耐候性和耐污性复合结构，其特征还在于所述基底为选自下列的刚性结构：机动车身面板、建筑物饰面、窗户外廓、居住空间的内壁以及标志牌。

15. 如权利要求 13 所述的耐候性和耐污性复合结构，其特征还在于所述基底为选自下列的挠性结构：织物、窗帘和遮篷。

抗冲击性多层保护膜

5 本发明涉及一种保护膜，可用于主要是户外建筑的装饰，如建筑物面墙、标志和车身面板。具体而言，本发明涉及一种多层膜，这种多层膜包括一层粘合在抗冲击性的低模量热塑性聚合物的相邻缓冲层上的含氟聚合物/丙烯酸类聚合物合金耐候保护层。

近年来，人们一直在研究内外墙以及面板的刚性和挠性的装饰标志的商业意
10 义。装饰性标志表面的应用非常普遍。例如在建筑物外墙的铝或聚氯乙烯(PVC)饰面；栅栏部件；广告牌和道路标志；卡车、轿车和飞机外面板；船只、飞机和火车客舱的内隔板，都可发现它们。

需要保护这些装饰性标志的表面，以抵抗气候、化学品腐蚀、污染和其它降解过程。已经研究满足这种需求的方法，这类方法涉及用保护膜覆盖装饰性标志
15 表面。已发现含氟聚合物，尤其是聚偏氟乙烯(PVDF)，具有优良的耐候性、耐腐蚀和污染性。因此，含氟聚合物广泛用于耐腐蚀管道、板和片，和用作保护耐污染制品内部、易受气候或化学品腐蚀的制品如聚氯乙烯面板、窗框、标志、凉篷等外部的保护涂层或叠层的漆。

不幸的是，许多含氟聚合物包括 PVDF 是不相容的，与许多经常需要表面保护
20 的基底无粘合力。改善含氟聚合物与一些合适基底如 PVC 或聚碳酸酯的粘合力的一种方法，涉及提供一层包含丙烯酸类树脂的中间粘合剂层。由于偏氟乙烯与丙烯酸类树脂在无定形态，很宽的浓度范围内可混溶，因此可一定程度提高粘合力。然而，含氟聚合物和粘合剂层以同时采用挤出或层叠法施用为宜。这种方法却不能在含氟聚合物和粘合剂层之间提供充分的表面相互作用，以克服含氟聚合
25 物的惰性，获得满意的粘合力。

另一种方法是以熔体或溶液形式混合含氟聚合物与丙烯酸类树脂，制成合金
30 聚合物，它们可以涂布、层叠、模塑或挤出流铸在基底上，形成单层保护膜。当合金聚合物中丙烯酸类树脂的浓度足够高时，粘合力可提高需要量。然而，高比例的丙烯酸类树脂不合意地提高膜的脆性，并引起耐紫外辐射性、耐候性、耐化学品和污染性变差。

已经提出许多种利用不同组合物和混合物的多层的改进方法。

美国专利 4,317,860 公开一种层叠物，它包括 PVDF 层和热塑性树脂层，以及将这两层表面完整结合在一起的聚甲基丙烯酸烷基酯中间层，所述中间层本身可完全结合到两个聚合物层的表面。

5 美国专利 4,364,886 公开一种制造模塑层叠物的方法，该方法将与 PVDF 不相容的聚合物，压缩模塑或注塑到通过共挤出 PVDF 和聚甲基丙烯酸烷基酯制得的 PVDF 和聚甲基丙烯酸烷基酯的预成形层叠物的表面。PVDF 层可以包括 PVDF 与其它聚合物的共聚物或 PVDF 与其它聚合物的混合物。

美国专利 4,677,017 公开一种多层共挤出膜，该膜包括热塑性含氟聚合物层、相邻热塑性聚合物层和在前两层之间的改性聚烯烃，较好是乙烯乙酸乙烯酯共聚物的粘合剂层。

美国专利 5,180,634 公开共挤出多层片，该片包括由 PVDF 混合物、弹性体接枝甲基丙烯酸烷基酯的均聚物或共聚物组成的第一外层；弹性体接枝的甲基丙烯酸烷基酯的均聚物或共聚物层；和任选的甲基丙烯酸烷基酯的均聚物或共聚物的中间层。

15 美国专利 5,256,472 揭示一种多层结构的氟树脂类耐候膜，所述的膜包括偏氟乙烯树脂占主要比例和小比例的甲基丙烯酸酯类树脂的上表层；和甲基丙烯酸酯类树脂占主要比例和小比例的偏氟乙烯树脂和紫外光稳定剂的下表层。

美国专利 5,506,031 公开一种方法，包括将在无光剥离层上的装饰涂层移至挤出的塑料片上。剥离层含有低光泽剂，转移装饰涂层，同时在使用压花滚筒施加压力，在装饰涂层的外表面形成深的三维尺寸的图案，提供类似于天然木材纹理的低光泽装饰涂层。

WO 94/12583 揭示一种可热转移的氟化树脂多层膜，该多层膜有包括含至少 60% (重量) 偏氟乙烯的树脂组合物的表层和主要是玻璃化温度为 35-90℃ 的透明丙烯酸类树脂的粘合剂层。该膜可以在最高 110℃ 的较低热转移温度下层叠。

25 这些方法和其它一些方法在综合耐候性、耐腐蚀和污染性与保护涂层与基底的粘合力方面取得进展，但仍存在其它问题。例如，传统的多层涂层一般不能充分防止划痕、碎裂、裂纹、剥离、以及外来材料积累的冲击效应产生的类似的性能劣化。例如，机动车外部面板一直受到高速粉尘、碎石和颗粒的撞击，损坏保护涂层。同样，已知与风夹带的碎石、冰雹接触，与靠近的物体接触，会毁坏固定的表面涂层。另外，传统的保护涂层是刚性和脆性的。尽管是很粘的，它们易
30 从挠性或挠曲的基底如豪华建筑物面墙和遮篷的薄的部分分层。

用于装饰性标志表面的保护层应该有优良的抗冲击性，以及任意的其它性能标准，耐候性、防污性和粘合力。例如，许多应用中，它们应该是透明的，使下面的装饰物能通过它们显示而不变形或雾化。而且，经常要求保护层具备预定水平的光泽或没有光泽。因此，仍需要耐候性、防污的、粘合性、最好是透明的

5 的保护涂层，适于提供预选的，较好为低的光泽，涂层还具有优良的抗冲击性，并能牢固地在挠性和挠曲的基底上。

因此，本发明提供了一种多层膜，该多层膜包括氟取代的烯烃聚合物和丙烯酸聚合物的混合物的保护层、该保护层被牢固地粘合到包含抗冲击性聚合物的缓冲层，这种聚合物的弹性模量小于 207MPa，基本上没有任何含氟聚合物。

10 还提供了一种正如上面所述的多层膜，该多层膜还包括粘合到保护层反面的缓冲层上的热粘合剂层，热粘合剂层包括包含氟取代的烯烃聚合物和丙烯酸聚合物的混合物的粘合剂层。氟取代的烯烃聚合物、丙烯酸聚合物和抗冲击性聚合物组分各自独立地分别包括其均聚物、共聚物和它们的共混物。这种热粘合剂层提供多层膜与许多基底材料的牢固粘合，不需要额外的粘合剂或底漆。

15 还提供了耐候和耐污的复合物结构，这种结构包括有装饰表面的基底，和

覆盖该基底的多层膜，该多层膜包括氟取代的烯烃聚合物和丙烯酸聚合物的混合物的保护层，该保护层牢固地粘合在包括抗冲击性聚合物的缓冲层上，该聚合物的弹性模量小于 207MPa，基本上没有任何含氟聚合物。

20 将装饰表面热粘合在缓冲层上。

这种新颖的多层膜和组合物对振荡的和被耐久装饰过的机动车体面板、建筑物外部、挠性遮篷、标志，汽车、卡车、火车和飞机客舱的隔板等有用。

图 1 是用于将本发明的多层膜粘合到基底片上的层叠单元的示意图。

25

本发明涉及一种加入了含氟聚合物/丙烯酸聚合物聚合物合金的多层保护膜，可应用于基底上的层叠物。较好的实施方案中，膜的各层是光学透明的。这种膜尤其对制造叠加在基底上的保护性贴面胶或装饰膜有用，可提供与各种热塑性基底、橡胶、金属板、标志和遮篷等良好的热粘合性，以及优良的耐化学品和

30 污染性。非常重要是这种新颖的多层膜还提供了优良的抗冲击性，以及优良的耐候性，以防止基底如聚乙烯饰面长期在户外暴露于恶劣气候、阳光辐射、以及

防止遮篷与灰尘、颗粒、冰雹和其它外来物体的撞击接触，引起老化、碎裂和褪色。

一个基本的实施方案中，本发明的多层膜有两层，即保护层和缓冲层。当施用到基底时，缓冲层将与基底接触，最好是粘合在基底上，而保护层将处于周围环境。每一层可提供多重功能，缓冲层主要提供抗冲击性、机械能量分散，并粘5 合到膜与基底的复合物上，而保护层提供耐候性、耐辐射和耐污性。

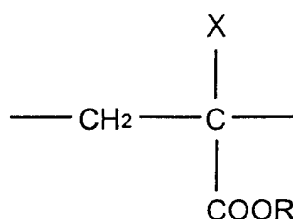
许多应用中，新颖膜的所有层可以是光学透明的，能以最小的障碍看到下层基底。本文中术语“光学透明的”指膜提供了最小的可见光透射。因此，应选择各层的组成，以提供可见光透射率大于约 70%，较好大于约 75%，最好大于约 8010 %的多层膜。还优选雾度值小于约 4%，较好小于约 2%，最好小于约 1%的光学透明膜。可见光透射率和雾度值可按照 ASTM D-1003 测定。或者，当需要有色膜时，任一层或多层可含有效量的颜料。如果存在颜料，这种颜料可使膜对可见光部分或完全不透明。可使用常用的颜料。

保护层包含氟取代的烯烃聚合物(本文中有时也称作“含氟烯烃聚合物”)和15 丙烯酸聚合物的混合物。每 100 重量份(“pph”)总的聚合物组分，含氟烯烃聚合物占 45-95 重量份，因此丙烯酸聚合物占约 5-55pph。较好的组成为约 60-80pph 含氟烯烃聚合物和 20-40pph 丙烯酸聚合物。应理解，除非特别指出矛盾点，在本文中用于描述需要多层膜组分的术语“聚合物”或同性质的术语指所指出的单体的均聚物或共聚物，以及这类均聚物和共聚物的混合物。

20 氟取代的烯烃聚合物较好的包含至少一种选自下列的单体，偏氟乙烯、氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、一氯三氟乙烯、乙烯-一氯三氟乙烯、以及这些含氟聚合物的混合物。较好的含氟烯烃聚合物包括聚偏氟乙烯(PVDF)和 PVDF 共聚物，如偏氟乙烯/六氟丙烯共聚物。

适用于本发明的许多含氟烯烃聚合物可从供货商处以各种级别购得。例如，25 供货商可提供名义上组成相同，但性能不同如不同的分子量以提供比粘度特性的多重树脂。曾经盘算过，保护层和/或热粘合层的含氟相同聚合物组分(下面将详细讨论)可包括多重含氟烯烃聚合物的熔体混合物以取代一种这样的聚合物。PVDF 均聚物和 PVDF 共聚物的聚合物合金常能为膜提供改进的弹性模量和降低光泽，因此优选这类聚合物合金。

30 保护层中，较好的丙烯酸聚合物是包含下式(I)的聚合单元的聚合物：



其中，X=H，或有 1-4 个碳原子的烷基，R=有 1-4 个碳原子的烷基、缩水甘油基或有 1-4 个碳原子的羟烷基。丙烯酸系聚合物的代表例包括聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚甲基丙烯酸
5 羟基乙酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸缩水甘油酯、聚丙烯酸羟基乙酯、以及它们的混合物。

缓冲层组合物应具有许多要求常规多层保护膜粘合剂层的相同性能。例如，缓冲层与保护层以及粘合在这两层上的基底组合物有足够的相容性。另外，在高
10 可见光透射应用中，缓冲层应该是光学透明的，通过该层可看到下层的基底。较好的缓冲层应是牢固的，能承受辐射、氧化、辐射和类似的降解过程的。因此，可加入少量但属有效量的抗降解添加剂和辅助剂。

重要的是缓冲层不同于常用的粘合剂层材料，因为缓冲层包括低模量聚合物，选择的这种聚合物充分提供膜优良的抗冲击性。一般，缓冲层的低模量聚合物应具有一定的回弹性、是柔软和挠性的，而不是脆性和硬的。缓冲层用于弹性
15 吸收和分散受膜保护的制品在使用时由硬物体冲击的能量。因此，这种膜能耐划痕、碎裂、裂纹、剥离以及受到其它物体撞击所引起的类似结果。缓冲层的橡胶性能也有助于膜粘合在挠性和挠曲的基底如遮篷和隔板上。为提供需要的弹性，低模量聚合物宜具有最大约 30,000lbs/inch² (“psi”) 的模量，即小于约 207MPa，最大约 25,000 psi (172MPa) 更好，最好是最大约 20,000 psi (138MPa)。

20 低模量聚合物还具有抗冲击性的特征。较好的低模量聚合物抗冲击性至少约为 30J/m，至少约为 70J/m 更好(按照 ASTM D-256 测定)。本发明的缓冲层可提供膜与基底复合物至少约 6.8N·m(60in-lb) 抗冲击性，至少约 7.9N·m(70in-lb) 更好(按照 ASTM D-3679 测定)。

本发明中使用的低模量聚合物的代表例有抗冲击改进的丙烯酸聚合物和抗冲击改进的聚烯烃，如聚(乙烯基乙酸乙酯)、乙烯-丙烯-二烯单体 (“EPDM”) 共聚物、和低密度聚乙烯如线型低密度聚乙烯和使用茂金属催化剂制得的极低密度聚
25 乙烯。较好的低模量聚合物选自下列的热塑性聚合物：抗冲击改进的丙烯酸聚合

物、聚(乙烯乙酸乙烯酯)、茂金属催化的聚烯烃、以及它们的混合物。

优选抗冲击改进的丙烯酸聚合物用于缓冲层，因为该聚合物与丙烯酸聚合物相似，可提供缓冲层和保护层间提高的中间层粘合力。抗冲击改进的丙烯酸聚合物可含有丙烯酸单体与有效量适合的共聚单体或接枝部分的共聚物，达到要求的弹性模量和抗冲击性。可使用丙烯酸弹性体，有时称作丙烯酸酯类橡胶、聚丙烯酸酯类橡胶、聚丙烯酸弹性体或“ACM”，它是基于聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯，聚丙烯酸酯和甲基丙烯酸乙酯共聚物(“EMAC”)(如 Chevron Chemicals EMAC 2260)或聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸丁酯(“BMAC”)的混合物的组合物。具有要求的弹性模量的组合物含有主要量，一般大于 50%(重量)的弹性体共聚物(如 EMAC 或 BMAC)，和少量聚丙烯酸酯。

或者，合适的热塑性抗冲击改进的丙烯酸聚合物可以是透明玻璃状丙烯酸聚合物(如乙烯和选自下列的羧酸化合物的塑性共聚物：丙烯酸、甲基丙烯酸以及它们的混合物)与弹性组分的混合物。抗冲击改进的丙烯酸聚合物宜以均匀分散在塑性共聚物中的弹性体细颗粒的分散体存在。可采用 Thompson 等在美国专利 5,079,296、5,252,664 和 5,336,719(这些专利在此引用作为参考)中所述的制造抗冲击改进的丙烯酸聚合物的方法。Thompson 描述了通过混合 10-99%(重量)嵌段共聚物；0.1-1%(重量)粒度为 0.1-10 微米的颗粒橡胶；和余量的透明玻璃状聚合物，可制得透明增韧的热塑性混合物。

制造抗冲击改进的丙烯酸聚合物的另一种合适的方法使用所谓的“芯/壳”产品，如 Rohm and Haas' DR-101 树脂。这些一般是聚合物颗粒，颗粒中心是一种聚合物，另一种聚合物壳包裹在芯的周围。芯可以是塑料或弹性体组分，壳与之相反，即为弹性体或塑料组分。芯/壳产品颗粒市售的有圆柱体、球形或椭圆形颗粒，直径约为 1.6-12mm。合适的芯/壳产品颗粒有最多约 10%(重量)，一般约为 5-10%(重量)的弹性体组分。通常，将芯/壳颗粒送入熔融混合装置如熔融挤出机，芯部分和壳部分在熔融相混合，形成在极小规模上的均相混合物，并在该混合物的挤出物上形成膜。

对本发明有用的聚(乙烯乙酸乙烯酯)，有时也称作“EVA”，广义上可描述为乙烯和乙酸乙烯酯的无规共聚物。EVA 共聚物中，乙酸乙烯酯含量宜在约 10-40% 范围。提高乙酸乙烯酯含量产生更大的不规则形态，低的结晶度、大的橡胶性能和高的粘合力。

适合缓冲层的第三类较好的低模量聚合物是线型极低密度聚乙烯和茂金属催

化的聚烯烃，尤其是茂金属催化的聚乙烯。本文中“低密度聚乙烯”指传统的乙烯接枝聚合物，其 25℃时的密度约为 0.910-0.925g/cc。与之相比，“中密度聚乙烯”和“高密度聚乙烯”分别指密度约为 0.925-0.940g/cc 和 0.940g/cc 和更大的线型乙烯均聚物。“线型极低密度聚乙烯”指传统的基本为线型的乙烯聚合物，其密度不大于 0.910g/cc。这些密度分类用于“乙烯聚合物”时，它们包括均聚物

5 和乙烯与一种或多种共聚单体的共聚物。

适用于本发明缓冲层的线型极低密度聚乙烯(以后称作“LVLDPE”)包括基本线型的乙烯聚合物，或乙烯与一种或多种共聚单体的基本线型的聚合物，其密度为 0.850-0.900g/cc，有窄的分子量分布。用于这种共聚物的优选共聚单体包括

10 1-10% (摩尔)的 α -烯烃。用于本发明的较好的 LVLDPE 是用茂金属催化剂聚合的那些，可以使用任何低密度、中密度或高密度聚乙烯、以及 LVLDPE，只要聚合物具有的密度和分子量分布的结合能提供合格的弹性模量值、透明度、以及与保护层和基底的粘合力。

本文中，“茂金属催化的”指聚合催化剂体系，如美国专利 5,191,052 中揭示的体系。美国专利 5,770,318 中回顾了茂金属催化聚合物化学的发展，美国专利 5,792,560 和 5,817,386 中进一步描述了茂金属催化的聚烯烃。这些专利的内容在此引用作为参考。

15

茂金属是金属原子化合物与环戊二烯基(Cp)的复合物组合。茂金属是两个 Cp 基团和一个 IV 族过渡金属(Ti、Zr、Hf、Cr)的“三明治复合物”结构。这样的催化剂也称作“单部位”或“受限几何形状”催化剂。茂金属在结构和反应活性上明显不同于常规的乙烯聚合物和共聚物的聚合中使用的齐格勒-纳塔催化剂。与乙烯聚合物常用的催化剂不同，这种茂金属通常可产生窄的分子量分布，均匀的链长度、沿分子链均匀的共聚单体分布和低堆积密度。

20

优选茂金属催化的聚合物，因为茂金属催化剂是单部位催化剂，它们可控制加到聚合物链上的每一单体单元的取向。用这些催化剂制得的 LVLDPE 具有均匀的组成分布，这种材料中的所有的聚合物分子均有基本上相同的组成。用这些茂金属催化剂制得的一些共聚物，在分子的乙烯骨架内有长链支链。与之相反，常规的线型低密度聚乙烯通常不含长支链。通常的乙烯聚合物，其组成分布宽，其物理和机械性能如结晶度明显不同于具有基本上相同的组成和平均分子量的茂金属

25

30 聚合物。例如，对本发明有用的茂金属催化的 LVLDPE 基本上是无定形的热塑性材料，其结晶度比通常的线型低密度聚乙烯低得多。

宜使用茂金属催化体系聚合的基本为线型的乙烯聚合物/共聚物, 因为这种类型的催化剂能提供低密度和非常窄的分子量分布(MWD)的热塑性聚合物。聚合物的 MWD 特点一般在于多分散指数(PI), 即重均分子量/数均分子量的比值(M_w/M_n), 这些分子量可各自通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的分子量分布来计算。茂金属催化的聚乙烯的 PI 值很小, 即 MWD 很窄。茂金属聚乙烯的 PI 值一般小于 3.5, 工业级别的 LLDPE 产品一般 PI 值在 1.5-2.5 的窄范围内的也是有供应的。窄的 MWD, 即大分子链的非常一致的长度、与很窄和均匀的共聚单体以及支链分布导致低结晶度(小于 10%)、高透明度和低的膜雾度。

使用多分散性较好小于约 3.5, 更好小于约 2.5, 最好小于约 2.3; 密度较好小于约 0.905g/cc, 更好小于约 0.885g/cc; 结晶度较好小于约 20%(重量), 更好小于约 15%, 最好小于约 10%的乙烯树脂, 可制得雾度通常小于约 3%的高光学质量的膜。

用于制造本发明缓冲层的乙烯共聚物树脂应选自相对于乙烯单体, 共聚单体含量有限的乙烯共聚物。共聚单体含量增至约 10 摩尔%会使树脂的熔点或软化点降低到约 50-75°C。这是不合意的, 因为处于极端温度环境会使低熔点和/或软化点的多层膜分层和/或变形。热塑性聚合物的熔点宜在约 90-140°C 范围。

聚烯烃由于其分子的非极性, 与包含其它聚合物的基底的粘合性差, 尤其是本发明保护膜的两层实施方案中, 缓冲层宜含有偶联剂, 提供与基底的良好粘合。

缓冲层中包括含氟聚合物的优点是可获得较大的相容性, 因此可提高与保护层的粘合力。然而, 业已发现, 如果没有含氟聚合物, 也可提高粘合力。另外, 含氟聚合物, 如果不是最贵, 也是薄膜中最贵的组分之一。所以, 无含氟聚合物的缓冲层可提供更经济的膜。因此, 优选基本上没有任何含氟聚合物的缓冲层, 提供优良的抗冲击性。“基本上没有”指含氟聚合物以痕量存在, 而含氟聚合物在缓冲层中的浓度不能大于每 100 重量份低模量聚合物, 约 1 重量份的含氟聚合物。而且, 缓冲层中不仅不存在上面具体提到的用于保护层的氟取代烯烃聚合物, 而且所有种类的含氟聚合物都不应存在。

一个较好的实施方案中, 多层膜包括三层。第一层是如上所述的保护层。如上所述的缓冲层邻近第一层。第三层是在第一层保护层的反面, 靠近缓冲层的热粘合层。因此, 缓冲层是夹在保护层和热粘合层之间。在高可见光透射率应用中, 第三层应为光学透明的。

热粘合层的主要目的是促使基底与缓冲层粘合。要求本发明的多层膜能牢固

地粘合到基底。许多常规方法可用于评价膜与基底之间的粘合力。采用 ASTM D-3559, 粘合应至少约 90%, 较好的是至少约 95%, 约 98% 更好, 最好为 100%。

热粘合层还有一个“自粘合”的特征。即仅以加热和施压, 该层可粘合到基底如聚乙烯饰面。不需要另外的粘合剂组分或底漆。

- 5 与保护层一样, 热粘合层包括含氟烯烃与丙烯酸聚合物的混合物。然而, 这些组分的浓度则相反。即, 第三层中含氟聚合物的存在量为每 100 重量份含氟烯烃和丙烯酸聚合物总量, 约 5-55 重量份, 较好为 20-40 重量份, 丙烯酸聚合物为余量, 即约 45-95 重量份, 较好为 60-80 重量份。

- 10 使用时, 三层膜应这样施用在基底上, 那就是使热粘合层靠着基底, 保护层暴露在环境中。高浓度丙烯酸聚合物可促进热粘合层与其上拟放置多层膜的各种基底间的牢固粘合。存在高浓度的丙烯酸聚合物还使第三层相对较脆。然而, 靠近的缓冲层侧边抵销了脆性, 而提供多层膜以优良的抗冲击性。或, 热粘合层中的丙烯酸聚合物可以是或可以包含抗冲击改进的丙烯酸聚合物。

- 15 多层膜中各层可含有一种或多种有效的 UV 光吸收剂和/或稳定剂化学制品。层内的 UV 光吸收剂可阻碍紫外线波长的光透射, 保护下层, 而 UV 光稳定剂可保护含该稳定剂的层, 不因入射的 UV 辐射而降解。高浓度的单一 UV 保护剂会随时间迁移到膜表面。本领域称这种现象为“渗出”, 产生粗糙和褪色的表面, 也会阻碍可见光透射。可使用少量多种 UV 保护剂的混合物, 避免加入过量的单一保护剂, 因此可降低渗出。UV 光吸收剂和稳定剂使用时的浓度, 以各层中聚合物总量为 100 重量份计, 在约 0.1-10 重量份 (“pbw”), 较好约为 0.25-1.5pbw。当要求可见光透射率高时, 应小心操作, 避免加入过多的吸收剂, 过分降低光学透明度。
- 20

- 可以使用本领域皆知的各种 UV 光吸收剂。较好的是聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]-1,6-己二基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]]Chimassorb™ 944 Oligomeroc
- 25 Hindered Amine Light Stabilizer, 2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔戊基苯酚, Tinuvin® 328 并三唑 UV 吸收剂。2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚, Tinuvin®234 低挥发性苯并三唑 UV 吸收剂, 2,2'-亚甲基二(6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚)Tinuvin®360 极低挥发性的苯并三唑 UV 吸收剂, 2-(4,6-二苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(己)氧基-苯酚,
- 30 Tinuvin®1577FF 低挥发性羟基苯基-三嗪 UV 吸收剂, 2-[2-羟基-3,5-二(1,1-二甲基苄基)苄基]-wH-苯并三唑, Tinuvin®900, 上述产品均可购自 Ciba Specially

Chemicals Corporation, Switzerland/Germany; 2-羟基-4-甲氧基二苯酮 Cyasorb®UV9 光吸收剂, 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-苯并三唑, Cyasorb®UV5411 光吸收剂, 2-羟基-4-正辛氧基二苯酮, Cyasorb®UV-531 光吸收剂, 2-[4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-(辛氧基)苯酚, Cyasorb®UV-1164 光吸收剂, 5 上述产品均购自 Cytec Industries, Inc. West Paterson, New Jersey; 以及可聚合的苯并三唑 Norblock™吸收剂, 购自 Noramco Corporation(USA)。

还可以加入其它添加剂, 制得特殊性能的多层膜。添加剂的例子包括热稳定剂如十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯, Irganox® 1076 酚类抗氧化剂, Ciba Specialty Chemicals, 三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-异氰尿酸酯, 10 Cyanox® 1741 抗氧化剂和 1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苯基)-1,3,5-三唑-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮与三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯的混合物 Cyanox® 2777 抗氧化剂, Cytec Industries, 成核剂, 如 3,4-二甲基亚苄基山梨糖醇(Millad® 3998, Milliken Chemicals, Inman, S. Carolina)光泽减弱剂如所有各种丙烯酸 Paraloid EXL® 5136 和 Paraloid KF-710 光泽减弱剂和 Paraloid® KM377PVC 抗 15 冲击性改进剂和光泽减弱剂(Rohm and Haas Company, Philadelphia, Penna), 硝酸硬脂氨基丙基二甲基-2-羟基乙基铵 Cyastat® SN 和甲基硫酸(3-月桂氨基丙基)三甲铵 Cyastat® LS 抗静电剂(Cytex Industries, Inc.), 红外光阻碍剂等, 只要这些添加剂能与加入这些添加剂的层的聚合物相容。例如, 要求高的可见光透射时, 添加剂的存在不能明显干涉透射。以层的聚合物为 100pbw, 添加剂总量 20 不超过约 10pbw 为宜。

施用于基底的多层膜总厚度一般约为 3-100 微米, 约 7-50 微米较好, 约 12.5-25 微米更好。任何具体应用中, 膜厚度取决于基底的性能、保护程度以及基底上膜复合物的用途。例如, 保护建筑物外部聚乙烯饰面时, 一般要求高透明度, 以便无阻碍地显示饰面的真正颜色, 而且材料的低成本通常也是很重要的。 25 这样情况下, 建议膜的总厚度小于约 30 微米。

本发明的两层膜中, 保护层应比缓冲层薄。保护层约为总厚度的 5-50%为宜, 余量为缓冲层。三层膜中, 保护层应约为膜总厚度的约 5-50%, 约 20-35%更好, 最好约为 25-30%, 缓冲层应约为 20-90%, 约 30-50 更好, 最好约为 33%, 热 30 粘合层构成厚度的余量。保护层和热粘合层各自至少为总厚度的约 5%, 以便分别提供充分的保护和粘合。

由下面的代表性实施方案的实施例说明本发明, 除非特别指出, 其中所有的

份、比例和百分数均以重量为基准。原来未以 SI 单位获得的重量和测量单位已被转换成 SI 单位。

下面描述实施例中所使用的材料：

材料	组成	来源
含氟烯烃聚合物 A	PVDF 均聚物	Solef 1010/0001, Solvay Corporation
含氟烯烃聚合物 B	85% (重量) 偏氟乙烯/15% (重量) 六氟丙烯共聚物	Solef 21510/0001, Solvay Corporation
丙烯酸类聚合物 A	聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)	V920, Rohm and Hass Company
丙烯酸类聚合物 B	抗冲击改进的 PMMA	DR101, Rohm and Hass Company
丙烯酸类聚合物 C	抗冲击改进的 PMMA	Acrylate ZK6, Cyro Industries
丙烯酸类聚合物 D	PMMA	Grade H15, Cyro Industries
丙烯酸类聚合物 E	乙烯甲基丙烯酸酯共聚物 (EMAC)	EMAC2260, Chevron Chemicals
丙烯酸类聚合物 F	酸/丙烯酸酯改性乙烯乙酸乙酯聚合物	Bynel®3101, E. I. du Pont de Memours & Co.
UV 吸收剂 A	2-羟基-4-甲氧基二苯酮	Cyasorb® UV9, Cytec Industries
UV 吸收剂 B	2-[4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-(辛氧基)苯酚	Cyasorb® UV-1164, Cytec Industries
UV 吸收剂 C	2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-苯并三唑	Cyasorb® UV 5411, Cytec Industries
UV 吸收剂 D	2-羟基-4-正辛氧基二苯酮	Cyasorb® UV 531, Cytec Industries
UV 稳定剂 A	聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]-1,6-己二基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]]	Chimassorb™ 944, Ciba Specialty Chemicals

抗氧化剂A	1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三唑-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮与三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯的混合物(1:2)	Cyanox® 2777, Cytec Industries
抗氧化剂B	三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯	Cyanox® 1741, Cytec Industries
成核剂	3,4-二甲基亚苄基山梨糖醇	Millad® 3998, Milliken Chemicals
光泽减弱剂A	丙烯酸	Paraloid EXL® 5136, Rohm and Hass
光泽减弱剂B	丙烯酸	Paraloid KF-710, Rohm and Hass

实施例

实施例 1-3

构成保护层组合物(实施例 1)的组分如下:

组分	份	pph
含氟烯烃聚合物 A	69.2	70
丙烯酸类聚合物 A	5.9	6
丙烯酸类聚合物 B	23.8	24
UV 吸收剂 A	0.3	0.3
UV 稳定剂 A	0.15	0.15
抗氧化剂 A	0.15	0.15
成核剂	0.5	0.5

5 于 71℃干燥过夜后, 聚合物颗粒与粉末组分转鼓混合几分钟, 获得均匀的混合物。该混合物在螺杆直径为 5 厘米的 Werner & Pfleiderer 相互啮合同步旋转的双螺杆挤出机中熔融混合, 获得一掺混物。沿挤出机料筒熔融温度在 193—227℃范围, 模板处温度在 221—232℃范围。螺杆速度为 80—100 转/分钟, 通过挤出机产生的流体产量为 13.6-27.2 千克/小时。挤出物造粒, 在水中急冷, 颗粒在
10 强制空气循环烘箱中于 60℃干燥 4 小时以上, 然后用于制造膜样品。

按照与实施例 1 相同的方式在烘箱中干燥乙烯甲基丙烯酸酯共聚物(“EMAC”)

树脂(Chevron Chemicals EMAC 2260)颗粒, 提供缓冲层组合物(实施例 2)。

按照与实施例 1 相同的方式, 由下列组分制得热粘合层组合物(实施例 3):

组分	份	pph
含氟烯烃聚合物 A	29.8	30
丙烯酸类聚合物 A	13.9	14
丙烯酸类聚合物 B	55.5	56
UV 稳定剂 A	0.15	0.15
抗氧化剂 A	0.15	0.15
成核剂	0.5	0.5

这些组分按照实施例 1 的方式干燥、转鼓混合和熔融混合, 形成热粘合层组合物。

- 5 这些组合物在 Carver Corporation 实验室用热压机中, 于 216—227℃和 27.6MPa 下压缩模塑 3 分钟, 形成 0.102 毫米厚的单层膜。在不同试验中实施例 1 的膜压制在 Kapton®聚酰亚胺和 Teflon®聚四氟乙烯压花膜的剥离片内, 制成无光的罩面膜样品。实施例 2 和实施例 3 的膜在两个 15.24×15.24 厘米的抛光铁板间压制。这些膜有光泽。300nm 波长的紫外光透射率的测定结果列于表 I。相信实
- 10 施例 1 组合物中的 UV 吸收剂造成了低的 UV 光透射率。

表 I

	剥离片	UV 透射率%
实施例 1	聚酰亚胺	0.17
	聚四氟乙烯	0.20
实施例 2	无	17.5
实施例 3	无	11.5

实施例 4

通过熔融混合下列组分，制得保护层组合物的单层膜。

组分	份	pph
含氟烯烃聚合物 B	69.2	70
丙烯酸类聚合物 C	29.7	30
UV 吸收剂 A	0.5	0.5
UV 稳定剂 A	0.15	0.15
抗氧化剂 A	0.15	0.15
成核剂	0.3	0.3

按照实施例 1 的方式干燥然后熔融混合这些组分。熔体在 L/D 为 24:1，直径 5 厘米的 Killion 单螺杆挤出机中挤出，该挤出机配备有 45.7 厘米的镀镍涂料吊架模头，挤在直径 50.8 厘米铬表面的流铸转鼓之上，形成 0.025 毫米和 0.020 毫米厚的膜。按照实施例 1—3 的方式测量这些膜的 UV 透射率，分别为 0.1% 和 2.1%。

实施例 5

按照实施例 4 所述，准备和混合下列组分，制成热粘合层组合物。

组分	份	pph
含氟烯烃聚合物 B	29.8	30
丙烯酸类聚合物 C	69.4	70
UV 吸收剂 A	0.5	0.5
UV 稳定剂 A	0.15	0.15
抗氧化剂 A	0.15	0.15

按照实施例 4 的方式，形成厚度为 0.025、0.019、0.013 和 0.005 毫米的膜。这些膜的 UV 透射率分别为 2.5%、4.5%、5.4% 和 14.5%。

实施例 6 和 7

由下列组分制得三种组合物。

组合物 A	份	pph
含氟烯烃聚合物 B	68.4	70
丙烯酸类聚合物 D	29.3	30
UV 吸收剂 C	1.0	1.0
UV 稳定剂 A	0.15	0.15
抗氧化剂 A	0.15	0.15
光泽减弱剂 B	1.0	1.0
组合物 B	份	pph
丙烯酸类聚合物 E	98.4	100
UV 吸收剂 C	1.0	1.0
UV 稳定剂 A	0.3	0.3
抗氧化剂 A	0.3	0.3
组合物 C	份	pph
含氟聚合物 B	29.5	30
丙烯酸类聚合物 D	68.9	70
UV 吸收剂 C	1.0	1.0
UV 稳定剂 A	0.3	0.3
抗氧化剂 A	0.3	0.3

干燥和转鼓混合这些组分，形成干的混合物，然后各自独立地按照实施例 1 的方式熔融混合。三种组合物经 Killion 多层膜共挤出单元加工，使用了三个 L/D 为 24:1 的单螺杆挤出机操作，通过一个三层进料设备输入至 35.6 厘米宽涂料吊架模，在一个三辊叠层用的设备的镀铬铸鼓上形成膜。

以大致相同的厚度将组合物 A 挤出至组合物 B 上制成两层膜(实施例 6)。同样，制得顶层组合物 A、中间层组合物 B 和底层组合物 C 的三层膜(实施例 7)。挤出机料筒温度对组合物 A 和 C 为 204—243℃，为保持各组合物熔体粘度大致相同，对组合物 B，温度范围为 171—221℃。进料设备和模头温度在 232—249℃范围，挤出机螺杆速度为 90 转/分钟，膜以 0.3-0.5 米/秒的速度移动。顶层、中间层和底层的厚度分别为总厚度的约 35%、30%和 35%。制得厚度分别为 0.025、0.019 和 0.013 毫米的两层膜和三层膜。这些膜的 UV 透射率列于表 II。

表 II

厚度, 毫米	UV 透射率, 300nm 波长(%)	
	实施例 6	实施例 7
0.025	1.8	1.8
0.019	2.7	4.5
0.013	11.8	11.6

实施例 8 和比较例 9 和 10

将实施例 7 的 0.013 毫米厚的三层膜叠加在蓝色非耐候性 PVC 建筑物面墙的
5 基底(基底 1)上, 使用图 1 所示的设备。PVC 颗粒在直径 5 厘米的单螺杆(未标出)
挤出机中, 在 180—185℃料筒温度和 185℃模头温度下熔融挤出。使用 40 厘米×
1 毫米的 PVC 板模 6, 以 0.2 米/秒速度挤出 PVC 片 5, 模头处的片温度在 190—207
℃范围。从卷筒 1 上展开三层膜 2, 使其通过辊 3, 以便控制张力, 传至压花机。
在压花转鼓 4a 和托辊 4b 间压花膜, 并将其叠加在热的 PVC 片 5 上。在辊 8 间拉
10 紧与保护膜 7 叠加的 PVC 片, 然后在 10 处取出, 用于在常规设备上成形、冷却、
切割和包装。

采用落镖试验 ASTM D3679 和剥离试验 ASTM D3359, 分别测定样品(实施例 8)
的抗冲击性和粘合力。结果列于表 III。粘合力试验涉及从膜切割出相等面积的
正方形的 10×10 基块, 在该基块上施用一条压敏粘合胶带, 从表面剥离该带, 按
15 100 减去被除去的正方形数量, 计算出粘合力值。

为进行比较, 从生产商处购得美国专利 5,123,164 公开的厚 20 微米(比较例
9)和 30 微米(比较例 10)的两层膜及组合物。膜的顶层为 70%PVDF/30%丙烯酸类
树脂的混合物, 底层厚度与顶层大致相同, 为 30%PVDF/70%丙烯酸类树脂的混
合物。两层膜叠加在与实施例 8 有相同的非耐候性 PVC 饰面组合物片(基底 1)上。
20 按照上述测定粘合力 and 抗冲击性。

由肉眼检查决定样品的光透射。发现所有样品均合格。根据新颖膜减小了的
厚度, 预测实施例 8 的透明度分别较比较例 9 和比较例 10 好至少约 35%和 60%。
表 III 还说明, 所有的组合物的膜粘合力优良。PVC 基底上的新颖三层膜很明显
能保持未涂布的基底高的抗冲击性, 而常用的两层膜的抗冲击性降低 26.1%和
25 22.7%。

表 III

	膜厚度(微米)	粘合力值	抗冲击性 N·m(英寸-磅)
基底 1		-	9.9(88)
实施例 8	13	100	9.9(88)
比较例 9	20	100	7.3(65)
比较例 10	30	100	7.7(68)

实施例 11 和比较例 12 和 13

由下列组分制备组合物:

组合物 D	份	pph
含氟烯烃聚合物 A	40.53	42
含氟烯烃聚合物 B	27.02	28
丙烯酸类聚合物 D	28.95	30
UV 吸收剂 B	0.7	0.72
UV 吸收剂 C	0.7	0.72
UV 吸收剂 D	0.25	0.26
抗氧化剂 B	0.35	0.36
光泽减弱剂	1.5	1.5
组合物 E	份	pph
丙烯酸类聚合物 F	98	100
UV 吸收剂 B	0.7	0.7
UV 吸收剂 C	0.7	0.7
UV 吸收剂 D	0.25	0.25
抗氧化剂 B	0.35	0.35

5

按照实施例 6 和 7 的方式, 组分干混合形成混合物, 然后该混合物共挤出形成多层膜。实施例 11 的两层膜由层组合物 D/E 构成。共挤出时, 用 60 粗砂磨料打磨使之粗糙的橡胶压花辊压在顶层(D)上, 减小光泽。膜的总厚度为 15.24 微米。膜中各层厚度大致相等。将膜叠加在非耐候性 PVC 饰面基底(基底 2)上。为进行

比较，将比较例 9 和 10 中的两层膜也叠加在 PVC 饰面基底(基底 3)上。试验样品的抗冲击性、粘合力 and 光泽等的结果列于表 IV。

表 IV 的数据显示：常用膜显著降低基底材料的抗冲击性，而新颖的多层膜不会如此。而且，新颖膜产生比常用涂层小得多的光泽。

5

表 IV

	层数	膜厚度 微米	抗冲击性 N·m(英寸-磅)	光泽 75° TAPPI**	室温 粘合力*
基底 2	0	0	13.1-13.6(116-120)	27-34	-
实施例 11	2	15.24	14.5(128)	31-38	100
基底 3	0	0	8.6(76)	18-22	-
比较例 12	2	20	7.3(65)	84-87	100
比较例 13	2	30	7.7(68)	84-87	100

** ASTM D-2457

* ASTM D-3359

10

实施例 14 和 15 以及比较例 16 和 17
由下列组分制备组合物：

组合物 F	份	pph
含氟烯烃聚合物 A	29.55	30
丙烯酸类聚合物 B	34.475	35
丙烯酸类聚合物 D	34.475	35
UV 吸收剂 B	0.5	0.51
UV 吸收剂 C	0.5	0.51
UV 吸收剂 D	0.2	0.2
抗氧化剂 B	0.3	0.3
组合物 G	份	pph
丙烯酸类聚合物 B	98	100
UV 吸收剂 B	0.7	0.71
UV 吸收剂 C	0.7	0.71
UV 吸收剂 D	0.25	0.26
抗氧化剂 B	0.35	0.36

按照上面所述，制备粘合到组合物 G 的组合物 D(实施例 11)的两层膜(实施例 14)，和 D/G/F 层的三层膜(实施例 15)。采用实施例 11 的方法，分别共挤出 D/G 组合物的两层膜和 D/G/F 组合物的三层膜，然后叠加到染色的 PVC 基底(基底 4 和 5)上。两种膜的厚度均约为 16.5 微米，各层厚度约为膜总厚度的等分值。按前面所述测定膜和未涂布过的基底(比较例 16 和 17)的粘合力 and 抗冲击性，结果列于表 V。这些例子表明使用本发明的两层膜和三层膜可获得优良的抗冲击性。

表 V

	层组合物	粘合力*	抗冲击性 N · m(英寸-磅)
比较例 16	基底 4		12.6(112)
实施例 14	D/G/基底	100	13.6(120)
比较例 17	基底 5		13.6(120)
实施例 15	D/G/F/基底	100	15.4(136)

*ASTM D-3359

尽管选择了本发明的一些具体形式用于说明，并以具体术语描述前面的说明书，用于向本领域技术人员完整和详细描述本发明的这些形式，但是应理解，导致基本等同或优良结果和/或性能的的各种代替物和修改都在权利要求书的范围和精神之内。

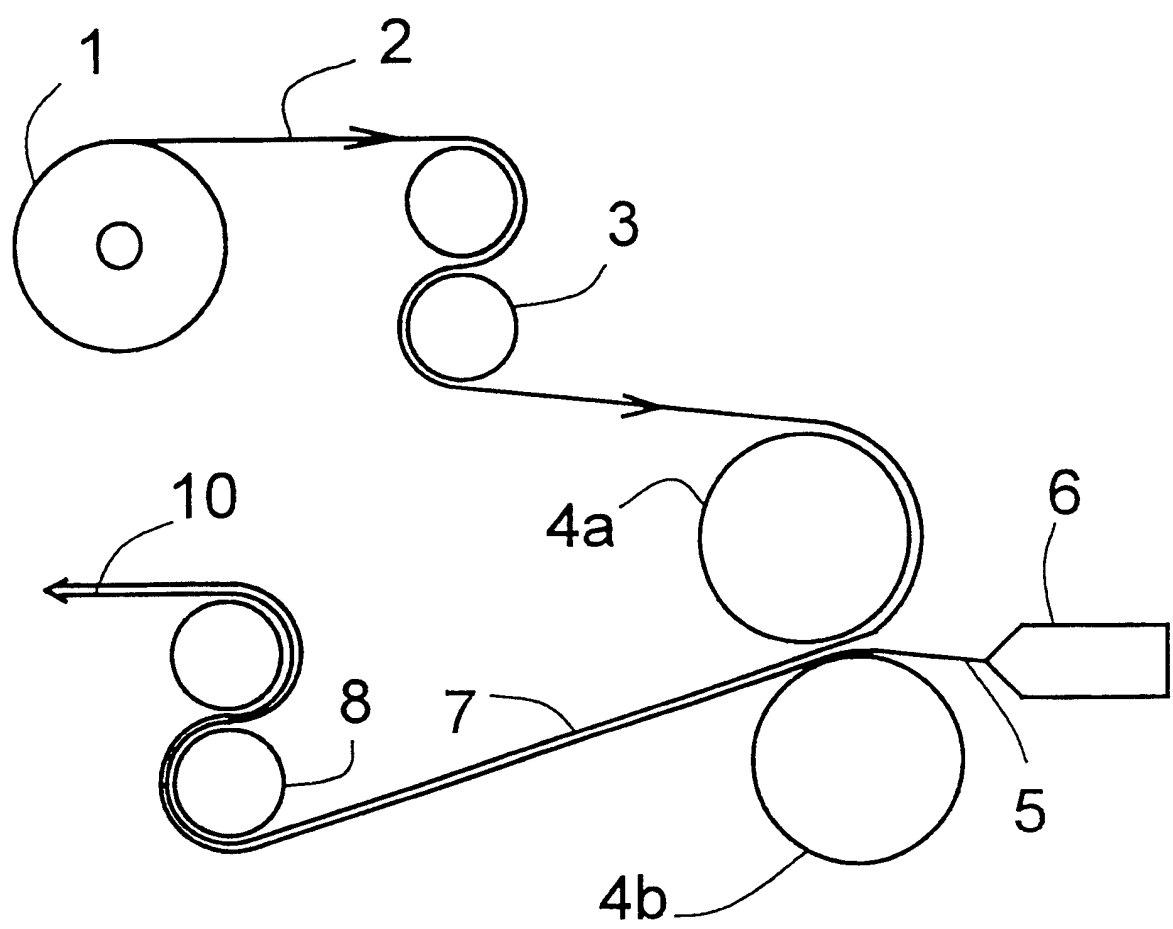


图 1