

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B32B 27/32

B32B 27/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02824475.3

[43] 公开日 2005年3月30日

[11] 公开号 CN 1602251A

[22] 申请日 2002.10.22 [21] 申请号 02824475.3

[30] 优先权

[32] 2001.12.7 [33] EP [31] 01204788.2

[86] 国际申请 PCT/US2002/033742 2002.10.22

[87] 国际公布 WO2003/049942 英 2003.6.19

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.7

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 I·L·法克斯

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 包括聚氨酯保护层的多层片

[57] 摘要

本发明涉及一种用作车门或车窗柱上装饰保护膜的多层片。所述多层片包含(i)厚度不超过150微米的聚合物膜，它由烯烃-乙烯基羧酸共聚物的离聚物形成，(ii)交联的聚氨酯层，位于所述聚合物膜第一面上，它包含具有酸基的聚氨酯和交联剂的交联反应产物，以及(iii)粘合剂层，位于和第一面相背的聚合物膜的第二面上。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种多层片，它包含(i) 厚度不超过 150 微米的聚合物膜，它由烯烃-乙烯基羧酸共聚物的离聚物形成，(ii) 交联的聚氨酯层，位于所述聚合物膜第一面上，它包含具有酸基的聚氨酯和交联剂的交联反应产物，以及(iii) 粘合剂层，位于和第一面相背的聚合物膜的第二面上。
2. 权利要求 1 所述的多层片，其特征在于，所述具有酸基的聚氨酯包含聚碳酸酯基聚氨酯，它包含聚碳酸酯多元醇或聚碳酸酯多胺和脂族多异氰酸酯的反应产物。
3. 权利要求 1 所述的多层片，其特征在于，所述交联的聚氨酯层包含平均粒度不超过 10 微米的消光剂。
4. 权利要求 3 所述的多层片，其特征在于，所述消光剂是二氧化硅消光剂。
5. 权利要求 1-4 任一项所述的多层片，其特征在于，所述聚合物膜由乙烯/丙烯酸共聚物或者乙烯/甲基丙烯酸共聚物的离聚物形成。
6. 以上任一项权利要求所述的多层片，其特征在于，所述粘合剂层是常规粘性的压敏粘合剂层。
7. 以上任一项权利要求所述的多层片，其特征在于，所述交联剂是多官能的氮丙啶。
8. 以上任一项权利要求所述的多层片，其特征在于，所述具有酸基的聚氨酯的酸值至少为 15mgKOH/g。
9. 一种机动车辆，它具有粘贴到车门柱或车窗柱上的权利要求 1-8 任一项所述的多层片。
10. 一种制备多层片的方法，所述方法包括如下步骤：
- (a) 形成厚度不超过 150 微米的聚合物膜，它由烯烃-乙烯基羧酸共聚物的离聚物形成；
- (b) 在所述聚合物膜的第一面上施涂包含具有酸基的聚氨酯和交联剂的组合物；
- (c) 在与所述第一面相背的聚合物膜的第二面上施涂粘合剂层；
- (d) 使所述聚氨酯层进行交联。
11. 权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述包含聚氨酯的组合物还包含平均粒度不超过 10 微米的消光剂。

12. 权利要求 10 或 11 所述的方法，其特征在于，所述包含聚氨酯的组合物是水性的。

包括聚氨酯保护层的多层片

5 发明领域

本发明涉及一种用作车门或车窗柱上装饰及保护膜的压敏粘合剂涂覆多层片。本发明还涉及具有所述多层片的车辆，以及制造所述多层片的方法。

发明背景

10 众所周知，在汽车工业中涂覆粘合剂的膜的用途，近年来已经更加频繁地用来为车辆的外表面提供额外的功能和装饰性。例如，在 EP 1 004 608 中，揭示了一种多层保护性粘合剂片。所述片通常粘贴到相对较平的车体部位上，如车体下部区域中平的保险杠表面和平的侧围板，在这些地方，飞石经常碰撞油漆。所述片用于保护车体上粘贴了它的具体部位。

15 另一方面，所述汽车工业也需要装饰膜，如彩色膜，用于匹配或与车辆油漆的颜色保持协调，并且提供各种美观效果。例如，装饰膜通常要粘贴到车辆前门和后门之间的柱上。不幸的是，将装饰膜和/或功能膜粘贴到这些区域存在一些问题：当薄膜粘贴到这些间柱上(常称为 B-柱)时会过早地翘起。

因此，最好是提供一种涂覆粘合剂的膜，它能保持其对车体柱的粘附，即使且在经历较长时间之后以及在自然老化和自动化的车辆清洗循环的影响下也不会分离、翘起或者松弛(flag)，同时保持其均匀和美感，且不会出现刮痕。这种膜较好还具有良好的耐溶剂性、耐候性和/或耐磨性。

发明概述

25 首先，本发明包括一种用作车门或车窗柱上装饰保护膜的多层片。所述多层片包含(i)厚度不超过150微米的聚合物膜，它由烯烃-乙烯基羧酸共聚物的离聚物形成，(ii)交联的聚氨酯层，位于所述聚合物膜第一面上，它包含具有酸基的聚氨酯和交联剂的交联反应产物，以及(iii)粘合剂层，位于和第一面相背的聚合物膜的第二面上。

30 本发明的多层片具有良好的耐磨性和抗划痕性、高耐溶剂性以及耐候性。尤其是在车辆应用中，所述多层片能围绕车门或车窗柱包住，并长时间保持粘

附，且不会翘起。有利的是，所述多层片还可以具有着色的无光表面(若需要的话)，以改进门或窗柱的外观。因此，本发明多层片可以用作车体的装饰膜。

本发明还包括机动车辆，尤其是汽车、公交车或者卡车，它们具有粘贴到门柱或窗柱上的多层片。

5 第三，本发明还提供制造多层片的方法，所述方法包括下列步骤：

(a) 形成厚度不超过 150 微米的聚合物膜，它由烯烃-乙烯基羧酸共聚物的离聚物形成；

(b) 在所述聚合物膜的第一面上施涂包含具有酸基的聚氨酯和交联剂的组合物；

10 (c) 在与所述第一面相背的聚合物膜的第二面上施涂粘合剂层；

(d) 使所述聚氨酯层进行交联。

发明详述

本发明多层片包含厚度不超过 150 微米，较好是不超过 130 微米的聚合物膜，所述聚合物由烯烃-乙烯基羧酸共聚物的离聚物形成。优选的烯烃-乙烯基羧酸共聚物的离聚物是乙烯-丙烯酸以及乙烯-甲基丙烯酸共聚物，它们混有各种金属阳离子，包括锂、钠、钾、锌、铝和钙。合适的工业离聚物树脂包括购自 E. I. DuPont de Nemours & Co. 的 Surlyn™ 类材料。通常，所述聚合物膜的厚度为 50-150 微米，较好为 70-120 微米。

20 由所述烯烃/乙烯基羧酸酯共聚物的离聚物形成的聚合物膜具有优良的光学性能、高柔韧性、良好的耐热性和所需的收缩行为。在和聚氨酯混合时，多层片具有用于机动车辆车体外表面的优良保护性能。

所述多层片交联的聚氨酯层包含大量交联的聚氨酯，它由具有酸基的聚氨酯和交联剂的反应形成，所述交联剂通常能和聚氨酯的酸基反应，形成交联的三维网状结构。

所述交联的聚氨酯层的聚氨酯可以是聚碳酸酯、聚酯或者聚醚基的聚氨酯。所述聚氨酯较好由水性组合物形成，虽然溶剂型组合物也行。在本发明中通常优选聚碳酸酯基聚氨酯，且包含聚碳酸酯多元醇或者聚碳酸酯多胺和脂族多异氰酸酯，较好是脂族二异氰酸酯的反应产物。所述聚碳酸酯基聚氨酯的酸值较好至少为 15mg KOH/g，更好是至少 18mg KOH/g。所述聚氨酯层的聚碳酸酯基聚氨酯的 Koenig 硬度较好至少为 150 秒，更好至少为 175 秒，更好至少

为 200 秒。

在本领域中熟知聚碳酸酯基聚氨酯的水性分散体及其制备方法，在例如 GB1549458 和 GB1549459 中有述。用于本发明的聚碳酸酯基聚氨酯可以是工业的，包括例如 NEOREZ™ R-986 和 NEOREZ™ R-985(从 Avecia Waalwijk, 5 Netherlands 购得)以及 ALBERDINGK™ U911(从 Aberdingk-Boley GmbH, krefeld, Germany 购得)。

也可以使用如下形成的聚氨酯：多异氰酸酯，尤其是脂族多异氰酸酯如脂族二异氰酸酯与聚酯二醇、聚酯二胺、聚醚二醇或聚醚二胺的缩合反应所形成的。在例如 US 5, 532, 058 中说明了这种聚氨酯。工业的具有酸基的聚醚基聚 10 氨酯包括 ALBERDINGK™ U 600A(从 Aberdingk-Boley GmbH, krefeld, Germany 购得)。工业的聚酯基聚氨酯包括 NEOREZ™ R-960(从 Avecia Waalwijk, Netherlands 购得)。

所述多层片的聚氨酯层包含不同聚氨酯的掺混物，例如基于聚醚或聚酯多元醇的聚氨酯和聚碳酸酯基聚氨酯的掺混物。通常，优选使用由大部分聚碳酸 15 酯基聚氨酯(例如至少 60 重量%)形成的聚氨酯层。在本发明中，“大部分”是指至少 60 重量%。

所述聚氨酯和合适的交联剂交联，所述交联剂容易和聚氨酯的酸基反应。所述交联剂较好能在低于 100℃ 的温度下进行固化。可用于交联聚氨酯的交联剂例子包括蜜胺(如，Cymel™303、Cymel™373，从 Cyanamide company 购得)、 20 脲、苯代三聚氰胺(如，Cymel™1123)、甘脲(如，Cymel™1172)以及多官能碳二亚胺(如，UCARLINK™ XL29SE，从 Eurochem 购得)。本发明尤其优选的交联剂是多官能氮丙啶。在 US 3, 225, 013 中说明了合适的多官能氮丙啶例子。所述多官能氮丙啶较好是三官能氮丙啶。具体的例子是三羟甲基丙烷三[3-吡丙啶基丙酸酯]、三羟甲基丙烷三[3(2-甲基-吡丙啶基)丙酸酯]、三羟甲基丙烷三[2- 25 吡丙啶基丁酸酯]、三(2-吡丙啶基)氧化膦、三(2-甲基-1-吡丙啶基)氧化膦、季戊四醇三-3-(1-吡丙啶基丙酸酯)以及季戊四醇四-3-(1-吡丙啶基丙酸酯)。工业多官能氮丙啶包括以商品名“XAMA-2”(三羟甲基丙烷-三-(β-(N-吡丙啶基)丙酸酯)和“XAMA-7”(季戊四醇-三-(β-(N-吡丙啶基)丙酸酯)(从 B. F. Goodrich Chemical Co., Cleveland, Ohio 购得)，以及“Neocryl CX-100(从 30 Zeneca Resins, Wilmington, Mass 购得)的氮丙啶。

以 100 重量份所述聚氨酯计，所述交联剂的用量通常为 5-15 重量份。

所述聚氨酯层还包含常用于保护性涂层的组分，例如抗氧化剂或者紫外辐射稳定剂。例如，若需要将所述多层片着色，所述多层片的聚氨酯层可以进行着色。尤其优选的着色颜料是染料性颜料，最好是水性染料性颜料。适于加入所述聚氨酯层中的染料性颜料可以呈糊状，它包含混有水溶性或水分散性粘合剂的染料性颜料。可用于本发明聚氨酯层中的工业染料性颜料包括 IsoversalTM WL(从 ISL Chemie GmbH 购得)以及从 BASF 以商品名 LuconylTM 购得的染料性颜料。通常，可以以 0.5-10phr(百分之一份)的量将染料性颜料加入聚氨酯层中，而不会将聚氨酯层的有益性能降至不能接受的水平。

在所述聚氨酯涂料组合物中也可以使用消光剂，将消光剂加入所述聚氨酯层中，由此为所述多层片的聚氨酯表面提供消光或非光泽外观。此外发现，所述消光剂还可以提高所述多层膜的耐磨性。

用于本发明的消光剂包括无机和有机颗粒材料，其粒度小于约 30 微米，较好小于约 10 微米。当光从所述表面反射时，所述消光剂起到将入射光散射的作用。无机消光剂包括但不限于碳酸钙、含硅化合物(如二氧化硅、硅酸铝和硅酸镁)、粘土、滑石、硅藻土、氧化铝、氧化锌、硫酸钙和硫酸钡。有机消光剂包括但不限于合成聚合物(如，聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、以聚乙烯、聚丙烯和聚酰胺为基础的超细蜡)，以及呈颗粒形式的天然产物聚合物(如，纤维素和淀粉)。在本发明中，优选的消光剂包含硅化合物颗粒，如二氧化硅和硅酸盐。

所述聚氨酯组合物中所含的消光剂量直接影响最终涂层的外观，因为，消光剂越多则消光效果越大。所述消光剂的用量通常为所述固体的 0.1-15 重量%。以所述用于形成聚氨酯层的涂料组合物固体计，优选的范围是 0.5-10 重量%。

所述多层片还包括粘合剂层，位于聚合物膜主侧面上，该侧面和带有聚氨酯层的聚合物膜主侧面相背。所述粘合剂层通常由常规剥离衬保护。这一实施方式中所用的合适粘合剂层优选包括常规粘性的压敏粘合剂。在本发明中优选后者。尤其合适的压敏粘合剂例如以聚丙烯酸酯、合成和天然的橡胶、聚丁二烯及其共聚物或者聚异戊二烯及其共聚物为基础的。也可以使用硅氧烷基粘合剂如聚二甲基硅氧烷和聚甲基苯基硅氧烷。本发明尤其优选的压敏粘合剂是聚丙烯酸酯基粘合剂，这是因为它们能提供如高透明度、UV-稳定性和抗老化性的性能。本发明所用聚丙烯酸酯粘合剂包括例如在 US 4 418 120、US Re24,906(Ulrich)、US 4 619 867、US 4 835 217 和 WO 87/00189 中所述的那

些。所述聚丙烯酸酯压敏粘合剂较好包含 C4-C12 烷基丙烯酸酯和丙烯酸交联的共聚物。所述聚丙烯酸酯压敏粘合剂较好还包含增粘剂如松香酯。本发明所用粘合剂可以加入添加剂，如磨碎的玻璃、二氧化钛、二氧化硅、玻璃珠、蜡、增粘剂、低分子量热塑性材料、低聚物、增塑剂、颜料、金属片和金属粉末，只要其量不会对表面的粘合性有显著的不良影响。所述粘合剂层的厚度通常为 25-560 微米。在某些应用如将所述多层片施加到车体上，常最好是所述粘合剂具有初始重新定位的能力，使它们在形成永久粘合前可以调整到合适的位置。如 US 3 331 729 所述，这种重新定位的能力一般可以通过在粘合剂表面形成一层微小的玻璃泡来实现。

10 本发明所述多层片可以通过将涂料组合物涂覆在厚度不超过 150 微米的聚合物膜的主侧面上来形成，上述涂料组合物包含具有酸基的聚氨酯以及交联剂，上述聚合物膜由烯烃-乙烯基羧酸共聚物的离聚物形成。在涂覆之前，所述聚合物膜较好进行电晕处理或者火焰处理，或者在所述聚合物膜上形成一层或多层底漆层，确保所述聚氨酯层对所述聚合物膜的良好可涂覆性和粘附。

15 此外，最好涂覆来自水性分散体的聚氨酯涂料组合物。术语“水性分散体”是指所述分散体的流体相大部分由水组成。所述流体相还可以包含有机溶剂，尤其是能和水混溶的溶剂。所述分散体的流体相较好包含至少 60 重量%，更好是至少 80 重量%的水。所述涂料组合物通常还包含交联剂和任何其它任选化合物，如染料和消光剂。所述涂料组合物的固体总量通常在 25-50 重量%之间变化。在本发明的优选实施方式中，至少 80 重量%，更好是 90-100 重量%的固体是由聚氨酯和交联剂形成。通常施涂足量的所述涂料组合物，使其干厚度为 5-15 微米。

25 为了将聚氨酯涂料组合物施涂到聚合物膜上，可以使用任何常规的涂覆技术。有用的涂覆技术包括 Mayer 棒涂、喷涂、丝网印刷、转轮丝网印刷以及凹版涂覆，如直接(向前)凹版涂覆、反向凹版涂覆以及凹版转移涂覆。

通常通过加热来进行所涂覆的聚氨酯涂料组合物的交联反应。加热可以通过直接或者间接(例如，红外辐射)提供热量来进行。通常，将所述涂层加热至 50-140℃，较好是 90-125℃，保持 20 秒到 5 分钟，较好是 20-60 秒，以使聚氨酯层获得足够的交联。

30 用粘合剂涂料组合物涂覆所述聚合物膜的反面，在聚合物膜上形成粘合剂层。所述粘合剂涂料组合物可以是不含溶剂的、溶剂基或者水基的。作为涂覆

的替换方法，所述粘合剂层可以层压到所述聚合物膜上。所述粘合剂层可以在将所述聚氨酯涂料组合物涂覆到所述聚合物膜上之后或者在涂覆所述聚氨酯涂料组合物之前形成。

通过以下实施例进一步说明本发明，但是，这些并不是用于限制本发明。

5

实施例

A. 实施例中使用的材料

聚氨酯预聚物

Neorez™ R985—聚碳酸酯基聚氨酯，从 Avecia(NeoResins), Waalwijk,
10 Netherlands 购得

Neorez™ R960—聚酯基聚氨酯，从 Avecia(NeoResins), Waalwijk,
Netherlands 购得

Alberdingk U 600A—聚醚基聚氨酯，从 Alberdingk Boley, Krefeld,
Germany 购得

15

交联剂

Neocryl™ CX100—多官能化氮丙啶交联剂，从 Avecia(NeoResins),
Waalwijk, Netherlands 购得

20

含硅消光剂

ACEMATT™ OK 607—2 微米，处理的沉淀二氧化硅，从 Degussa Huels AG,
Frankfurt am Main, Germany 购得

ACEMATT™ OK 412—3 微米，处理的沉淀二氧化硅，从 Degussa Huels AG,
Frankfurt am Main, Germany 购得

25

ACEMATT™ OK 520—3 微米，处理的沉淀二氧化硅，从 Degussa Huels AG,
Frankfurt am Main, Germany 购得

ACEMATT™ TS 100—4 微米，未热处理的二氧化硅，从 Degussa Huels AG,
Frankfurt am Main, Germany 购得

30

其它

Isoversal WL-20449/9177，黑色颜料糊剂，30%颜料组分，ISL Chemie,

Kuerten, Germany

Colanyl PR 130, 黑色颜料糊剂, 30%颜料组分, 来自 Clariant (Deutschland) GmbH, Frankfurt, Germany

5 B. 测试方法

光泽

使用手持光泽计(从 Byk Gardner GmbH, Geretsried, Germany 购得的小型 TRI 光泽计), 根据 DIN (Deutsche Industrie Norm) 67530 测量所述光泽。

10 松弛

这一测试用于确定涂覆粘合剂的膜能否围绕车门柱或车窗柱粘贴, 并保持粘附, 同时可以经受背衬施加的回复力。

将实施例 1 所述方法所得 2.54cm 宽的涂覆粘合剂的黑色膜样品粘贴到厚度约为 1 毫米的铝片上。所述样品的长度约为 8cm。使用包覆橡胶的辊, 用手压将所述样品粘贴到铝质试验片上。使约 1cm 长的膜伸出所述铝片的边缘。所

15 粘贴的样品在 23°C 和 50%相对湿度下调节 24 小时。
修剪所述膜伸出片边缘外的部分, 使保持 2mm 的伸出段。然后, 使 2mm 的伸出段围绕所述铝片的边缘包住, 使 1mm 覆盖所述铝片边缘(厚度), 并且另外 1mm 粘贴到所述测试片的下(相背的)表面上。如上所述, 用包覆橡胶的手持辊

20 辊压所述试验片的边缘和下表面上的膜。
所粘贴的样品在 23°C 和 50%相对湿度下调节 24 小时。然后, 观察所述涂覆粘合剂的膜从铝片边缘翘起的情况(松弛), 在所述边缘处已经在所述铝片的边缘包了 2mm 的膜伸出段。

通过 = 24 小时后没有翘起

25 失败 = 所述涂覆粘合剂的膜的包住部位出现部分或完全翘起。

耐溶剂性

将涂覆粘合剂的膜的样品安装到 American Association of Textile Chemists and Colorists (A. A. T. C. C) 耐摩擦牢度试验机上 (CM5 型, 从 Atlas Electric Devices Co (Chicago, IL, USA) 购得)。根据 A. A. T. C. C 试验方法 8-1972

30 进行所述摩擦试验。

试验中所用三种试验流体分别是甲基异丁酮(MIBK)、异丙醇(IPA)和高辛烷值汽油。

- 将涂覆粘合剂的薄膜样品(尺寸为 5.1cm×12.7cm(2 英寸×5 英寸), 具有固化的聚氨酯面涂层)粘贴到铝片上, 并将所述片安装到 A. A. T. C. C 耐摩擦牢度试验机上。使用用所述试验流体饱和的棉绒作为摩擦布。用浸透溶剂的棉绒分别摩擦所述样品表面 400 次(异丙醇, IPA), 200 次(高辛烷值汽油)或 50 次(甲基异丁酮, MIBK)。

根据以下标准肉眼评价所述耐溶剂性:

- 4= 试验后没有可见的痕迹
 10 3= 可见浅的痕迹
 2= 除去大量的表面涂层
 1= 完全擦去所述聚合物膜背衬

磨耗性(耐摩擦牢度试验机)

- 15 将尺寸为 5.1cm×12.7cm(2 英寸×5 英寸)的涂覆粘合剂的膜样品粘贴到试验板上, 然后, 安装到 American Association of Textile Chemists and Colorists (A. A. T. C. C) 耐摩擦牢度试验机上(CM5 型, 从 Atlas Electric Devices Co(Chicago, IL, USA)购得)。根据 A. A. T. C. C 试验方法 8-1972 进行所述摩擦试验。

- 20 使用棉绒作为摩擦布。用棉绒垫摩擦所述样品表面总共 400 次。

根据以下标准肉眼评价所述耐磨性:

- 4= 试验后没有可见的痕迹
 3= 可见浅的痕迹
 2= 除去大量的表面涂层
 25 1= 完全擦去所述聚合物膜背衬

Taber 磨耗性

使用 Taber Abrasion Tester 5150 型(从 Taber Industries(Tonawanda, New York)购得), 按照 ISO DIS 4586-2 进行所述 Taber 磨耗试验。

- 30 在这一试验中, 使用砂轮 CS 17, 并且所述试验进行 200 次。所述负重为 500 克。所示试验结果根据以下标准肉眼评价:

3 = 黑色面涂层上有可见的浅磨耗

2 = 除去大量的表面涂层

1 = 完全擦去所述聚合物膜背衬

5 加速老化 (Xe)

在 23°C 和 50% 相对湿度下调节 24 小时后，将粘贴到铝片上的涂覆粘合剂的膜样品安装到 Xenon 老化上 (从 Atlas Electric Devices Co (Chicago, IL, USA 购得)。操作温度：65°C，ASTM 循环 E42，每次循环包括 102 分钟光照，之后 18 分钟光照并喷水。曝光时间为 2000 小时。

10 通过 = 试验循环之后没有看到什么变化

失败 = 所述表面的光泽特性出现显著变化，颜色改变，膜裂开，粘合性丧失和/或从基材上翘起。

剥离粘合性，180°

15 使用工业的拉伸试验机 (Z010 型，从 Zwick GmbH (Ulm, Germany) 购得)，按照 ASTM D 1000 测量剥离粘合性。拉伸试验机的夹具以 300mm/min 的速度移动离开。用于测量剥离粘合性的粘贴到铝片上的样品宽 25.4mm。在 23°C 和 50% 相对湿度的条件下静置 24 小时。

20 收缩率

使用包覆橡胶的辊和手压，将宽 2.54、长 250mm 涂覆粘合剂的膜样品粘贴到长度为 250mm 的测试铝片上。修剪所述样品的长度，使之准确地配合所述试验片的长度。所述粘贴的样品在 23°C 下储存 24 小时。量出所述粘贴的膜 200mm 的长度，且在所测长度的两端，以相距 200mm 的距离在所述膜样品的边缘切两个小切口。

将所述粘贴的样品置于 120°C 的强制空气炉中 30 分钟。然后，取出所述样品，并置于 23°C 下冷却 2 小时。测量两切口之间的距离，以 mm 表示其最终长度，并以以下方式将其和原有长度 200mm 进行比较：

收缩率% = $[(200\text{mm} - \text{最终长度}(\text{mm})) / 200\text{mm}] \times 100$

30

实施例 1

通过挤出 100 微米的膜来制备基膜，所述膜包含乙烯-甲基丙烯酸共聚物（用锌阳离子部分中和，从 DuPont 购得的 Surlyn™ 1705-1）和稳定剂的混合物。用于挤出所述膜的组合物包含类似于聚合物树脂厂家推荐的紫外辐射稳定剂，且包含一对紫外辐射吸收剂、受阻胺光稳定剂和抗氧化剂。

使用常规挤出方法，将所述混合物挤到未处理的聚酯载体上（23 微米 Hostaphan™，从 Mitsubishi Polyester Film GmbH, Wiesbaden, Germany 购得）。所得膜具有较光滑的面（靠近聚酯载体的一面），和较粗糙的面（在挤出工艺后使钢流延辊接触所述挤出的聚合物熔体形成）。在冷却之后，从所述膜从聚酯载体上剥离，并卷起。

然后由此制得的膜在空气气氛中进行电晕处理，使所述膜的表面活化能至少为 56 达因/厘米²。

然后，将所述基膜置于具有 33g/m² 丙烯酸压敏粘合剂 (PSA) 层的粗糙面上，上述粘合剂包含重量比为 70:22.5:7.5 的丙烯酸异辛酯 (IOA)、丙烯酸甲酯 (MA) 和丙烯酸 (AA)，它们溶解在乙酸乙酯中，固体含量为 40%。以 100 份干粘合剂计，所述粘合剂包含 3.8 重量%的热交联剂 (2-甲基氮丙啶)。使用刮涂器将粘合剂从乙酸乙酯溶液施涂到背衬上，并在强制空气炉中干燥。用包含涂覆硅氧烷的纸的可除去的防粘剥离衬保护所述 PSA 层。

以 100 份聚碳酸酯基聚氨酯预聚物（从 Avecia (NeoResins), Waalwijk, Netherlands 购得的 Neorez R985）制备涂料组合物。首先加入 3.5 份的交联剂（从 Avecia (NeoResins), Waalwijk, Netherlands 购得的 Neocryl CX100），并以 400-800rpm 的速度搅拌所述混合物 5 分钟。其次，加入 7.70 份的黑色颜料糊剂（从 ISL Chemie, Kuerten, Germany 购得的 Isoversal WL2120449/9177），并以 400-800rpm 的速度搅拌该混合物 5 分钟。

最后，加入 1.14 重量份表面活性剂 SURFYNOL 485（从 Air Products Chemical Division Europe (Utrecht, The Netherlands) 购得），并以 400-800rpm 的速度搅拌所述混合物 15 分钟。在进行涂覆之前，所得涂料混合物静置 24 小时。

使用实验室用的刮涂器以 40 微米的湿涂层重将由此制得的涂料组合物施涂到 Surlyn™ 基膜上没有粘合剂的一面（较光滑面）上。然后，通过使所述涂覆的基片静置在 23℃ 下 1 分钟，然后将其置于 110℃ 下的强制空气炉中 60 秒来

固化所述涂料组合物。

然后，按照上述试验方法中所述的步骤测试所述制成的涂覆粘合剂的黑色保护膜。这一实施例代表了一种其聚氨酯基面涂层中没有消光剂的膜，因此，表示光泽度高的黑色薄膜。

5 所述面涂层的化学组成以及涂覆粘合剂的片的全部构成列于表 1 中。

所述涂覆粘合剂的膜的 180° 剥离粘合性测得为 35.8N/2.54cm。所述涂覆粘合剂的黑色保护膜的其它性质如表 2 所示。

实施例 2-3

10 除了改变黑色涂料组合物中的聚氨酯预聚物的化学性质以外，以类似于实施例 1 所述的方式制备实施例 2 和 3 样品。如表 1 所示，分别使用聚醚和聚酯基聚氨酯代替所述聚碳酸酯基聚氨酯。

实施例 4-6

15 除了省去表面活性剂，并将各种量的热解法二氧化硅分别加入实施例 4-6 样品中以外，重复实施例 1 以制备具有黑色无光外观的膜。热解法二氧化硅(从 Degussa Huels AG, Frankfurt, Germany 购得的 ACEMATT™ OK412)的加入量为 2.5、4.0 和 8.0 重量%。

具体是，首先将 100 份的 Neorez 与热解法二氧化硅混合。将所述混合物
20 以 2000rpm 的速度搅拌约 4 分钟。之后加入交联剂，然后加入颜料糊剂。以 200rpm 的速度搅拌所述混合物 10 分钟。

实施例 7-9

除了使用第二种二氧化硅消光剂以外重复实施例 4-6。组成列于表 1 中，
25 测试结果列于表 2 中。

实施例 10-12

除了使用第三种二氧化硅消光剂以外重复实施例 4-6。组成列于表 1 中，
测试结果列于表 2 中。

30

实施例 13-14

除了改变黑色涂料组合物中的聚氨酯预聚物的化学性质以外，以类似于实施例 5 所述的方式制备实施例 13 和 14。样品如表 1 所示，分别使用聚醚和聚酯基聚氨酯代替所述聚碳酸酯基聚氨酯。

5

对比例 1-3

将实施例 3 包含 4.0 重量%二氧化硅的聚碳酸酯基聚氨酯涂料组合物施涂到具有实施例 1-10 厚度大致相同的 Surlyn™ 膜的四种其它聚合物膜背衬上。

对比例 1-3 中用作背衬的聚合物膜分别是聚丙烯 (PP)、低密度聚乙烯 (LDPE) 和
10 聚对苯二甲酸乙二酯。

测试结果列于表 2。在松弛试验中，对比例 1-3 失败。

对比例 4

除了聚合物膜背衬的厚度为 250 微米，而不是 100 微米外，以类似于实施
15 例 5 的相同方式制备对比例 4 样品。如表 2 所示，所述涂覆粘合剂的膜在松弛试验中失败。

表 1

实例	树脂类型	树脂商品名	热解法二氧化硅, 商品名	热解法二氧化硅量重量%	背衬类型	背衬厚度, μm
1	PCARB	Neorez R985	--	0	Surlyn™	100
2	PETH	Alberdingk U600A	--	0	Surlyn™	100
3	PEST	Neorez R960	--	0	Surlyn™	100
4	PCARB	Neorez R985	OK 412	2.5	Surlyn™	100
5	PCARB	Neorez R985	OK 412	4.0	Surlyn™	100
6	PCARB	Neorez R985	OK 412	8.0	Surlyn™	100
7	PCARB	Neorez R985	OK 520	2.5	Surlyn™	100
8	PCARB	Neorez R985	OK 520	4.0	Surlyn™	100
9	PCARB	Neorez R985	OK 520	8.0	Surlyn™	100
10	PCARB	Neorez R985	TS 100	2.5	Surlyn™	100
11	PCARB	Neorez R985	TS 100	4.0	Surlyn™	100
12	PCARB	Neorez R985	TS 100	8.0	Surlyn™	100
13	PETH	Alberdingk U600A	OK 412	4.0	Surlyn™	100
14	PEST	Neorez R960	OK 412	4.0	Surlyn™	100
C1	PCARB	Neorez R985	OK 412	4.0	PP	115
C2	PCARB	Neorez R985	OK 412	4.0	LDPE	100
C3	PCARB	Neorez R985	OK 412	4.0	PET	100
C4	PCARB	Neorez R985	OK 412	4.0	Surlyn™	250

表 2

实例	光泽	松弛	老化 (Xe)	耐溶剂性			磨耗(耐摩擦 牢度试验机)	Taber 磨耗	收缩率 %
				IPA	汽油	MIBK			
1	95.1	P	P	4	4	4	3	3	0.30
2	93.2	--	--	1	1	--	1	--	--
3	101.9	--	--	2	4	--	2	--	--
4	28.4	P	P	3	3	4	4	3	0.30
5	17.3	P	P	4	3	4	4	3	0.18
6	6.9	--	P	4	3	4	4	3	0.33
7	36.4	--	--	--	--	3	--	--	--
8	21.1	P	--	3	3	3	4	3	0.38
9	8.5	--	--	--	--	--	--	--	--
10	28.5	--	--	--	--	--	--	--	--
11	17.3	P	--	3	3	3	4	3	0.38
12	7.5	--	--	--	--	--	--	--	--
13	18.3	P	--	2	1	3	3	3	0.05
14	28.1	P	--	1	2	3	3	3	0.25
C1	21.6	F	--	--	--	3	--	2	0.10
C2	22.9	F*	--	--	--	3	--	2	0.25
C3	21.0	F	--	--	--	3	--	1	0.05
C4	--	F	--	4	3	--	--	--	--

--未测量

*在膜和粘合剂之间破坏