



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201231280 A1

(43) 公開日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：100138095 (22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 20 日
(51) Int. Cl. : **B32B27/34 (2006.01)** **C09D175/04 (2006.01)**
C08J7/04 (2006.01) **B05D3/10 (2006.01)**
(30) 優先權：2010/10/25 德國 102010042857.4
(71) 申請人：贏創羅恩有限責任公司 (德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)
德國
(72) 發明人：帕魯賽爾 馬克斯 PARUSEL, MARKUS (DE)；史哥勃 裘那 SCHERBLE, JONAS
(DE)；鈕漢約瑟 艾克翰 NEUHAEUSER, ACHIM (DE)；瑞奇特 洛夫 RICHTER,
RALF (DE)；迪豪特 關特 DICKHAUT, GUENTHER (DE)
(74) 代理人：林志剛
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 35 頁

(54) 名稱

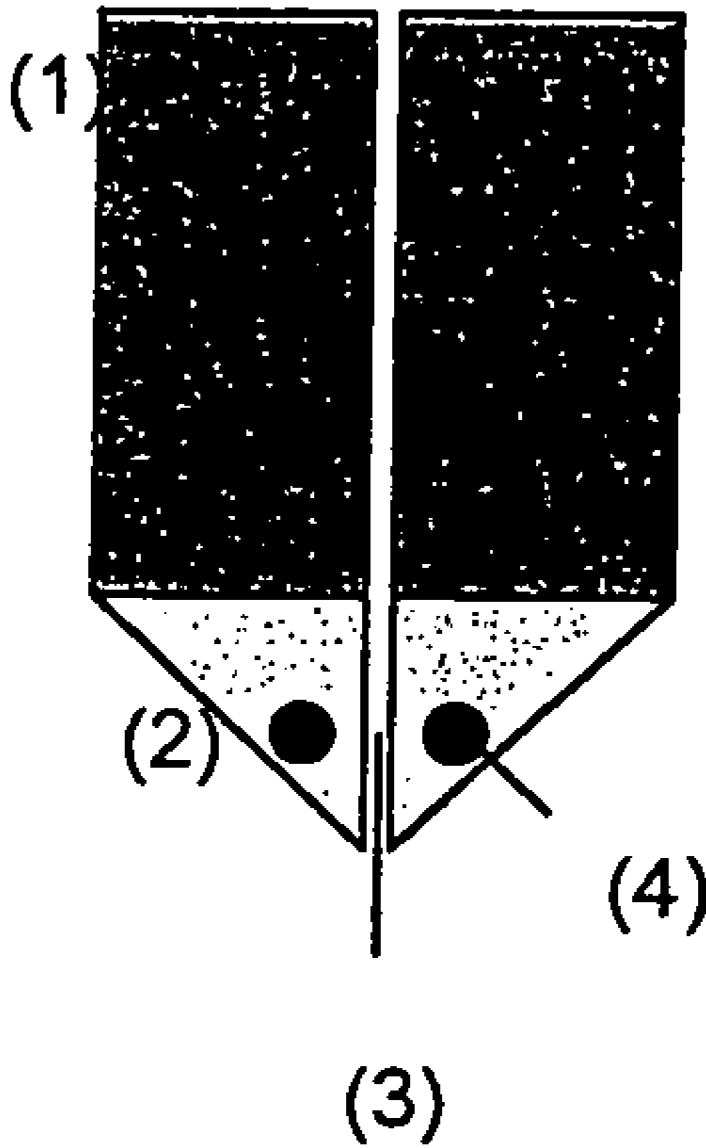
含有著色層之積層板及其製法

LAMINATE COMPRISING A COLOUR LAYER AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(57) 摘要

本發明關於一種含有至少一種熱塑性基材和至少一個著色層之積層板，其中該熱塑性基材含有聚醯胺，對該聚醯胺施敷至少一個含有聚胺甲酸酯交聯之著色層。

- (1)：模體
- (2)：模唇
- (3)：模隙
- (4)：加熱器





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201231280 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：100138095 (22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 20 日
(51)Int. Cl. : **B32B27/34 (2006.01)** **C09D175/04 (2006.01)**
C08J7/04 (2006.01) **B05D3/10 (2006.01)**
(30)優先權：2010/10/25 德國 102010042857.4
(71)申請人：贏創羅恩有限責任公司 (德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)
德國
(72)發明人：帕魯賽爾 馬克斯 PARUSEL, MARKUS (DE)；史哥勃 裘那 SCHERBLE, JONAS
(DE)；鈕漢約瑟 艾克翰 NEUHAEUSER, ACHIM (DE)；瑞奇特 洛夫 RICHTER,
RALF (DE)；迪豪特 關特 DICKHAUT, GUENTHER (DE)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 35 頁

(54)名稱

含有著色層之積層板及其製法

LAMINATE COMPRISING A COLOUR LAYER AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(57)摘要

本發明關於一種含有至少一種熱塑性基材和至少一個著色層之積層板，其中該熱塑性基材含有聚醯胺，對該聚醯胺施敷至少一個含有聚胺甲酸酯交聯之著色層。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種含有至少一種熱塑性基材和至少一個著色層之積層板。本發明另外描述此積層板之製造方法。

【先前技術】

帶有著色層，尤其是印刷膜，之積層板經常用於製造帶有特別表面品質之裝飾塑膠組件。一般，該著色層裝備補強層，以致於獲得三層結構，且該著色層被設置於該印刷基材與該補強層之間。這提供非常耐用之塑膠組件，該印刷膜為耐用性之關鍵。

然而，目前為止只知道聚碳酸酯為底質之基材。不過聚碳酸酯類之耐用性，尤其是以化學和機械安定性及以耐候安定性為基礎，相對受限。例如，近來，例如，在汽車區塊中，對於聚碳酸酯類無法達到之耐化學藥品性的需求提高。例如，這些塑膠零件經常與化粧品或食品之油或油-水或油-水乳化物接觸，其包含較具侵略性組分。因此，利用防曬霜、防曬油或乳液對汽車之高品質塑膠表面進行試驗，加上 UV 照射，導致表面上之顯著應力。這些試驗顯示聚碳酸酯類，例如，易於應力龜裂及過早老化。

【發明內容】

綜觀先前技藝，本發明之目的在於提供含有至少一種熱塑性基材和至少一個著色層之積層板，其具有突出之性

質表現。例如，該積層板應該具有特別之耐用性。更特別的是，該積層板應該顯出符合非常高要求之耐化學藥品性，如同最近已經發生於汽車區塊中的。例如，該積層板應該具有高耐性，尤其是對於水-油或油-水乳化物如化粧品（例如防曬霜）。

此外，該積層板應該對機械應力保持安定並具有高耐候安定性、長使用壽命，及尤其是關於 UV 輻射之高安定性。

本發明之另一目的在於提供一種顯出高光學品質之積層板，尤其是關於條痕、剝傷、凝膠體及其他雜質。

此外，該積層板能以高又均勻品質之廉價方式生產。

本發明之另一目的在於提供一種帶有著色層之積層板，其可以簡單方式再形成而不會顯著損失品質。

再者，可提供帶有補強層之印刷積層板而不會不能接受地損及該著色層之品質。

【實施方式】

這些目的及其他沒經明確陳述但是可經由引用方式由文中討論之關聯或由後續描述直接導出或察覺之目的，係由具有申請專利範圍第 1 項之所有特徵達成。該積層板之適當修飾係於附屬申請專利範圍中受到保護。

本發明因此提供一種積層板，其含有至少一種熱塑性基材和至少一個著色層，該積層板之特徵為該至少一種熱塑性基材含有聚醯胺，對該聚醯胺施敷至少一個含有聚胺

甲酸酯交聯之著色層。

本發明之積層板顯出非常好之性質表現。例如，該積層板具有優良耐用性。更特別的是，該積層板顯出能符合非常高要求之耐化學藥品性，如同最近已經發生於汽車區塊中的。此外，該積層板對於水-油或油-水乳化物如化粧品（例如防曬霜）具有驚人之高耐性。

此外，該積層板對機械應力保持安定並具有高耐候安定性、長使用壽命，更特別的是關於 UV 輻射之高安定性。

再者，本發明之積層板顯出高光學品質，尤其是關於條痕、剝傷、凝膠體及其他雜質。

此外，本發明之積層板能以高又均勻品質之廉價方式生產。

再者，本發明之帶有著色層的積層板可以簡單方式再形成而不會顯著損失品質。

此外，印刷積層板可供以補強層而不會不能接受地損及該著色層之品質。

本發明提供一種積層板。該措辭“積層板”基本上描述厚度比其長度或寬度小很多之構造。因此，該措辭包括膜及薄型模製品。

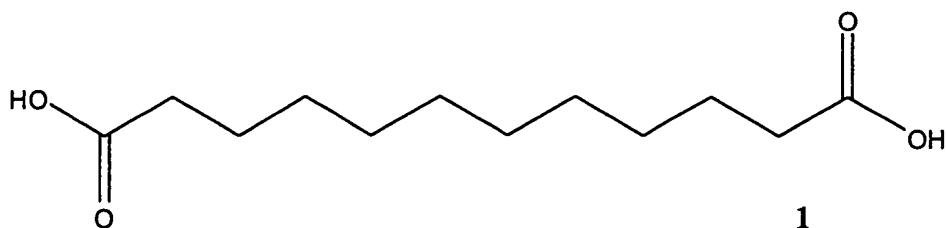
該積層板含有至少一種熱塑性基材和至少一個著色層。該熱塑性基材含有聚醯胺。

本發明上下文中之聚醯胺類為熱塑性聚合物，其重複單元係經由醯胺基（-CO-NH-）連接。基本上由芳族、脂

族或環脂族二羧酸類及環脂族二胺類製備之聚醯胺類會顯出意外之優點。或者，該聚醯胺類也可為由胺基羧酸類製備之 AB 型。然而，偏好使用之聚醯胺類為由二羧酸類及二胺類形成之 AA/BB 型。更特別的是，該聚醯胺類可為 PA PACM12 或 PA MACM12。此外，可使用 PA11 或 PA12，其屬於慣用術語。

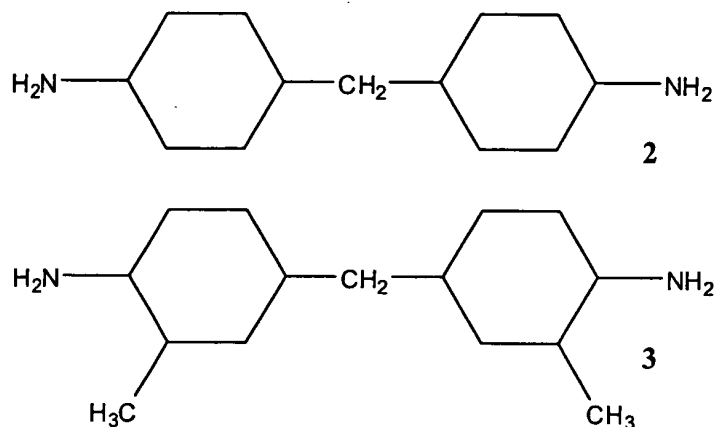
可依據本發明使用進而製造該等基材之聚醯胺，尤其是聚醯胺模製品或聚醯胺膜，較佳為藉由聚縮合反應基本上由芳族、環脂族或脂族二羧酸類，較佳由芳族或脂族二羧酸類和環脂族二胺類製備。“基本上”意指至多 40 重量%，較佳至多 10 重量%，及更佳不可加入其他組分如胺基十一酸、單官能基單元或其他二羧酸類及/或二胺類。或者，該聚醯胺類也可為 AB 型，較佳胺基羧酸類。然而，該 AA/BB 型之聚醯類類較佳可由二羧酸類和二胺類製備。

所用之環脂族或脂族二羧酸類為具有 4 至 20 個及較佳具有 8 至 16 個碳原子之環脂族、部分環狀脂族的線性或分支二羧酸類。特佳為具有 12 個碳原子之二羧酸，極其佳為十二烷二酸（式 1）：



所用之芳族二羧酸類為具有一或多個芳族環之二羧酸類。實例為苯二甲酸、異苯二甲酸或對苯二甲酸。

該環脂族二胺類為具有三個由 5 至 8 且較佳 6 個碳原子組成之脂族環的脂族二胺類。其較佳為二胺基二環己基甲烷（式 2）或 3,3-二甲基-對-二胺基環己基甲烷（式 3）：



在較佳方面中，可使用基本上由脂族或環脂族二羧酸和環脂族二胺製備之聚醯胺，及低於 170 mmol/kg，較佳低於 100 mmol/kg 之末端基含量。更佳地，該羧基及/或胺基末端基含量，較佳該胺基末端基含量為低於 100 mmol/kg，更佳低於 35 mmol/kg。

在特定具體實施例中，存於該基材中之聚醯胺較佳為 PA PACM12 或 PA MACM12。這些聚醯胺類尤其可呈模製材料形式由 Evonik Degussa GmbH 以 TROGAMID® 之商標名獲得，且這些聚醯胺包括，例如，TROGAMID® CX7323。

另一較佳具體實施例涉及以芳族二羧酸類為底質之聚醯胺類。

除了聚醯胺之外，該基材可含有其他添加物、用於膜製造之加工助劑或其他塑料。這些包括安定劑、塑化劑、

填料如纖維及染料。然而，該基材中之聚醯胺含量一般為至少 50 重量%，較佳至少 80 重量%及更佳至少 90 重量%，但是不欲對此加以任何限制。

含有聚醯胺之基材為，像是該積層板，厚度比長度或寬度小很多之成形體，及所以該含有聚醯胺之基材一般為擠型半成品。因此，該基材較佳可呈膜之形式，但是這並不欲暗示該基材可被捲繞。

裝備著色層之基材較佳可按 25 至 5000 μm 之厚度，尤其是 50 至 2000 μm ，更佳 100 至 1000 μm 使用。預想用於塗佈之基材側及該基材另一側可為平滑或具有表面結構，較佳待塗佈側為糙面。為求審美，該基材之未塗佈側較佳可為平滑面。

作為基材之含聚醯胺模製品或膜也可，代替沒處理過之透明及澄清膜或相應模製品，在擠出過程中被修飾。例如，該等膜及模製品可藉由著色劑如顏料及/或染料之添加著色。此外，適合添加物之添加會改善或影響耐刮性、IR 或 UV 吸收或觸覺品質。微粒子之添加也會改變光散射性。耐刮性、防污性能或變化之觸覺品質也能藉由適當塗層產生。後文之措辭“聚醯胺模製品”也可為聚醯胺膜之同義詞。

除了該基材之外，發明性積層板含有至少一個具有聚胺甲酸酯交聯之著色層。因此，該著色層含有可經由異氰酸酯類交聯之黏合劑。

用以獲得該著色層之塗佈材料可，例如，為印刷墨液

，其於乾燥/固化態具有彈性並因此會隨該膜變形，且在變形過程中沒有裂痕形成或光學性質衰退。至於黏合劑，該色料因此較佳可含有纖維素或纖維素衍生物，例如硝基纖維素、聚胺甲酸酯、聚酯、聚碳酸酯、聚醯胺或聚（甲基）丙烯酸酯。這些聚合物均可單獨或呈混合物使用。

該色料中之黏合劑較佳可具有在 1000 至 50 000 g/mol 之範圍，更佳在 2000 至 20 000 g/mol 之範圍中的重量平均分子量。所用之黏合劑的數量平均分子量較佳為 1000 至 50 000 g/mol 之範圍，更佳在 2000 至 20 000 g/mol 之範圍。該數量平均及重量平均分子量可藉由已知方法求得，例如凝膠滲透層析法（GPC），其較佳使用 PMMA 標準物。

在存於該色料中之黏合劑中固化所需的功能性係藉由羥基達成，該羥基會與異氰酸酯類或異氰酸衍生物交聯以形成聚胺甲酸酯類。驚人之優點尤其是可以黏合劑達成，該黏合劑在交聯之前具有在 0.1 至 50 mg KOH/g，更佳 0.5 至 30 mg KOH/g 之範圍中的羥基數。該羥基數可，例如，根據 DIN EN ISO 4629 測出。

除了具有聚胺基甲酸酯交聯之黏合劑以外，該著色層含有至少一種著色劑。根據 DIN 55943 著色劑為用於所有著色物質之統稱。該等著色物質包括可溶性染料及無機或有機顏料。這些著色劑可單獨或呈二或多種之混合物使用。例如，尤其是可使用有機著色顏料與可溶性有機染料之混合物。此外，可使用含無機和有機著色顏料之混合物。

再者，可使用，除該等無機著色顏料之外，含可溶性有機染料之混合物。此外適當的是含可溶性染料及無機和有機顏料之混合物。以上細述之著色劑特別是描述於 Kirk, Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版, 第 19 卷, 1 至 78 頁及於 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 第 5 版之 CD-ROM 上。

著色劑之類型取決於可能需要高熱安定性之積層板的處理。因此，較佳使用極具熱安定性之顏料，使於模內塗佈之過程中其不會由於處理過程中可能引起之溫度而分解、昇華或改變色相。

較佳存於該著色劑中之顏料可為任何顏料。可使用，例如，但是不限於此，二氧化鈦、硫化鋅、顏料碳黑、偶氮二芳基黃、異吡啶黃、二芳基化物橙、喹吡酮洋紅、二酮基吡咯基紅、酞花青銅藍、酞花青銅綠、二噁嗪紫及二酮基金屬氧化物。

Colour Index International, 線上第 4 版, 2001 中經由 Society of Dyers and Colourists 聯合 American Association of Textile Chemists and Colorists 公開之其他可用的顏料極廣泛一覽表。

也可使用有效力之顏料如，但是不限於此，塗覆金屬氧化物之雲母及金屬性顏料。有色顏料量通常為以印刷墨液之重量為基準，1 至 50 重量%，較 3 至 45 重量%，取決於顏料類型、希望之遮蔽力及選擇之印刷方法。

白色顏料通常按 20 至 50 重量%，較佳 25 至 45 重量

%之量使用。該等有色顏料經常按 1 至 20 重量%之量使用，取決於種類及色相，並取決於使用之印刷方法。塗覆金屬氧化物之雲母及金屬性顏料經常按 1 至 20 重量%之量使用，取決於種類及色相，及使用之印刷方法。

在本發明之較佳方面中，黏著促進層可被配置於該著色層上。該黏著促進層一般匹配該著色層中使用之黏合劑及能施敷於該黏著促進層之補強層。該黏著促進層較佳含有纖維素或纖維素衍生物，例如硝基纖維素、聚胺甲酸酯、聚酯、聚碳酸酯、聚醯胺或聚（甲基）丙烯酸酯。這些聚合物均可單獨或呈混合物使用。

在較佳具體實施例中，該積層板具有補強層，該著色層被配置於該熱塑性基材與該補強層之間。可用於所述之補強層的製造之模製材料及/或膜尤其可包括熱塑性聚合物。該等較佳聚合物包括纖維素或纖維素衍生物、聚苯乙烯類、聚苯乙烯共聚物（例如 ABS）、聚胺甲酸酯類、聚酯類、聚碳酸酯類、聚醯胺類、聚烯烴類（尤其是聚乙烯或聚丙烯）、聚氯乙烯類、聚（N-甲基甲基丙烯酸醯亞胺類）（PMMA）及/或聚甲基丙烯酸甲酯類（PMMA）。這些聚合物均可單獨或呈混合物使用。此外，該補強層可含有填料，尤其是纖維。

能用於本積層板之製造的基材較佳可經由擠出方法，尤其是用於半成品者，獲得且這些方法也包括膜擠出方法。

較佳地，可使用利用加熱模之擠出機，如第 1 圖之實

例所示，此擠出機含有帶有模唇（2）和模隙（3）之模體（1）。該模唇（2）有配置加熱器（4）。

在特定構型之擠出方法中，該膜模之至少一帶，較佳該模唇（2），可具有比該模體（1）高 10°C 至 100°C，較佳 20°C 至 80°C，更佳 30°C 至 70°C。尤其佳為該模唇（2）之溫度係比該模體（1）之溫度高介於 10°C 至 100°C，較佳 20°C 至 80°C，更佳 30°C 至 70°C，及該模體（1）具有比該擠出機高不多於 5°C 之溫度，較佳相同溫度。

在該方法之特定變化例中，該模體（1）一般具有介於 250°C 與 330°C 之間的溫度。該模唇（2）可同時具有介於 290°C 與 370°C 之間的溫度。該模唇（2）較佳具有另一個加熱器（4）。該加熱器可，例如，藉由插入之加熱匣或扁平加熱元件實施。這些特別可以電力或藉由加熱媒介，例如，油來加熱。溫度可，例如，藉由熱電耦、電阻溫度計或非接觸式溫度測量方法如 IR 溫度計測得。

記錄溫度係於內壁或非常接近該擠出機筒體內壁處、於該模體內壁或非常接近該模體內壁處，及於該模唇內壁或非常接近該模唇內壁處測量。

在該擠出模內（即該模出口之膜模上游內）之區域中，該熔融物壓力必須高到足以使揮發性構成成分仍保持溶於該聚合物（如水或可能地單體完全溶於溶液中）及因此防止氣泡形成。這可經由，例如，該擠出模之幾何形狀、使用之模製材料的殘餘濕氣含量、熔融物體積流速及加工溫度獲得確保。

更具體地說，用於製造該基材之較佳方法可按下列加工步驟進行：

- 該模製材料可於介於 250℃ 與 330℃ 之間的溫度在擠出機中被熔融。
- 該模製材料可經由具有介於 290℃ 與 370℃ 之間的溫度之模唇（2）自該擠出機排出。
- 該模製材料可按介於 10 μm 與 10 mm 之間的厚度藉由至少一個輥或至少一個皮帶抽出。
- 該模製材料可進一步被輸送以將其冷卻。

使用之擠出機可為任何適用於聚醯胺類加工之單螺桿、雙螺桿或多螺桿擠出機。這些擠出機可以建構或沒建構，較佳沒建構排氣孔。該等擠出機之擠出機筒體區中可具有幾個溫度帶或均勻溫度。

另外較佳地，該聚醯胺模製材料具有 0.1 重量%，較佳 0.02 重量%之最大水含量。低水含量能改善欲預防之光學品質，尤其是關於氣泡形成及/或不透明度。

等離開該擠出機之後，將該模製材料冷卻。冷卻過程典型與對於該積層板之要求匹配。

薄積層板，例如具有至少 250 μm，較佳至多 100 μm 之厚度的膜，特別是可藉由冷卻輥方法製造，其中將該熔融物網鋪於冷卻輥上，使得在此刻該膜另一側沒與輥接觸，即沒有相對輥或拋光夾口（polishing nip）。為了製造可能具有例如至少 50 μm，較佳至少 100 μm 之厚度的較厚積層板，較佳特別是拋光方法，而不欲對此加以任何限

制。該拋光方法能得到該擠出寬度之特別好的膜厚度分佈及接著取決於輥表面品質之特別好的表面性質。

在該拋光方法中，將自該模，較佳槽模（slot die），排出之塑化聚合物材料供應給含有數個串連旋轉輥之拋光系統，該聚合物材料可環繞著該等旋轉輥被引導，並佈置至少兩個輥使此對毗鄰輥之間有一個可調性夾口，該聚合物材料之厚度會到該夾口影響。尤其是爲了製造該擠出寬度特別好之膜厚度分佈的膜，選定正好接在該模之熔融物出口之後的第一輥夾口中之擠出條件設定以便形成熔融物儲器/凸出部，膜厚度中極細微之差異可利用該熔融物儲器/凸出部按部位相關之方式獲得平衡。相當廣泛地，可以相異方式建構輥之數目、佈置及位置以調節成形夾口，但是不欲對此加以任何限制。當中，已經知道的是該拋光系統之輥的 I、F、L 及 Z 型佈置，在 I 型佈置之案例中所有輥均佈置於一條線。在其他佈置中，有至少一個輥佈置於線外。

較佳地，可以使用含至少 3 個輥 A、B 和 C 之拋光系統，在該案例中該熔融物可先應用於輥 A 和 B 之間的夾口 1，使夾口 1 中形成熔融物儲器 D，如第 2 圖之實例所示。第 2 圖之拋光系統的輥佈置在此相當於按水平配置之 I 構型。含有 3 個輥 A、B 和 C 之拋光系統下游可接著可該膜除去殘餘熱之冷卻帶（E）。

在顏色（也可表示印刷墨液）應用之前，該基材例如可任意被預處理。典型預處理包括以溶劑或含水清潔劑清

潔、藉由火焰處理活化、UV 照射、電暈處理、電漿處理或以離子化氣體（例如離子化空氣）處理以減少灰塵落下。

此發明性積層板含有可藉由施敷色料獲得之著色層。除了以上詳述之組分，更具體而言該著色劑和該黏合劑，該色料含有至少一種可使聚胺甲酸酯交聯之固化劑或交聯劑。

較佳交聯劑尤其是包括聚異氰酸酯類或釋出聚異氰酸酯類之化合物。聚異氰酸酯類為具有至少 2 個異氰酸酯基之化合物。

可依據本發明使用之聚異氰酸酯類可含有任何芳族、脂族及/或環脂族聚異氰酸酯類。

較佳芳族聚異氰酸酯類包括 1,3-及 1,4-二異氰酸苯二酯、1,5-二異氰酸萘二酯、二異氰酸甲苯胺、甲苯-2,6-二異氰酸、甲苯-2,4-二異氰酸（2,4-TDI）、二苯基甲烷-2,4'-二異氰酸酯（2,4'-MDI）、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、單體二苯基甲烷二異氰酸酯（MDI）和寡聚合二苯基甲烷二異氰酸酯（聚合物 MDI）之混合物、二甲苯二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯及三異氰酸基甲苯。

較佳脂族聚異氰酸酯類之線性或分支伸烷基中具有 3 至 16 個碳原子，較佳 4 至 12 個碳原子，及適合的環脂族或（環）脂族二異氰酸酯類之伸環烷基中有利地具有 4 至 18 個碳原子，較佳 6 至 15 個碳原子。熟於此藝之士充分瞭解（環）脂族二異氰酸酯類意指同時按環狀及脂族方式

鍵結之 NCO 基團，如同此案例，例如異佛爾酮二異氰酸酯。相對之下，據瞭解環脂族二異氰酸酯類意指僅具有直接鍵結於該環脂族環之 NCO 基團，例如 H₁₂MDI。實例為環己烷二異氰酸酯、甲基環己烷二異氰酸酯、乙基環己烷二異氰酸酯、丙基環己烷二異氰酸酯、甲基二乙基環己烷二異氰酸酯、丙烷二異氰酸酯、丁烷二異氰酸酯、戊烷二異氰酸酯、己烷二異氰酸酯、庚烷二異氰酸酯、辛烷二異氰酸酯、壬烷二異氰酸酯、壬烷三異氰酸酯如 4-異氰酸基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯 (TIN)、癸烷二-和三-異氰酸酯、十一烷二-和三-異氰酸酯、十二烷二-和三-異氰酸酯。

較佳為異佛爾酮二異氰酸酯 (IPDI)、伸己基二異氰酸酯 (HDI)、二異氰酸基環己基甲烷 (H₁₂MDI)、2-甲基戊烷二異氰酸酯 (MPDI)、2,2,4-三甲基伸己基二異氰酸酯 / 2,4,4-三甲基伸己基二異氰酸酯 (TMDI)、降茨烷二異氰酸酯 (NBDI)。非常特佳為使用 IPDI、HDI、TMDI 及 H₁₂MDI，及也可使用該等異氰酸酯類。

同樣適合的是 4-甲基環己烷 1,3-二異氰酸酯、2-丁基-2-乙基伸戊基二異氰酸酯、3(4)-異氰酸基甲基-1-甲基環己基異氰酸酯、2-異氰酸基丙基環己基異氰酸酯、2,4'-亞甲基雙(環己基)二異氰酸酯、1,4-二異氰酸基-4-甲基戊烷。

較佳之脂族、環脂族及芳脂族(即經芳基取代之脂族)二異氰酸酯類係描述於，例如，Houben-Weyl, Methoden

der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], 第 14/2 卷, 61 至 70 頁中, 及於 W. Siefken, Justus Liebig's Annalen der Chemie 562, 75 至 136 頁所著之文章中。

能明白的是也可使用該聚異氰酸酯類之混合物。

此外, 較佳為使用可藉由胺基甲酸乙酯、脲基甲酸酯、尿素、縮二脲、脲二酮、醯胺、異三聚氰酸、碳二醯亞胺、脲酮亞胺、二噁三酮 (oxadiazinetrione) 或亞胺基二噁二酮結構之鍵聯由上述二-或聚異氰酸酯類製備之寡聚合-或聚異氰酸酯類或其混合物。這些較佳種類之聚異氰酸酯類可藉由簡單二異氰酸酯類之二聚反應、三聚反應、脲基甲酸酯化反應、縮二脲化反應及/或脲二酮化反應製備。這些具有每個分子多於兩個異氰酸酯基團之化合物包括, 例如, 簡單二異氰酸酯類 (例如, IPDI、TMDI、HDI 及/或 H_{12} MDI) 與多羥醇類 (例如丙三醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇) 或多官能基聚胺類之反應產物, 或藉由簡單二異氰酸酯類 (例如, IPDI、HDI 及 H_{12} MDI) 之三聚合反應獲得之三異氰酸酯類, 特佳為 HDI-縮二脲。

因此特別令人感興趣的是包含以該色料之總重量為基準較佳 0.5 至 20 重量%, 更佳 2 至 10 重量%之交聯劑之色料。

在使用聚異氰酸酯類作為交聯劑之案例中, 存於該黏合劑中之羥基與該等有機聚異氰酸酯類的反應在此可根據反應產物之最終用途利用每個羥基對 0.5 至 1.1 個 NCO 基團進行。該反應較佳按照下列方式進行, 使得以存於反應

混合物中之組分的總羥基含量為基準該有機聚異氰酸酯之量係按每個羥基對 0.7 至 1.0 個異氰酸酯基之量存在。

該色料可另含有慣用溶劑、添加物及/或加工助劑，且這些組分典型匹配印刷技術及應用要求。

例如，慣用溶劑、添加物及/或加工助劑於 EP 0 688 839 B1 中有詳述，並將這些溶劑、添加物、加工助劑等等係為了揭示之目的加入本案。

該色料之其他性質取決於印刷方法，及這些性質尤其是詳述於 Kipphan, Handbuch der Printmedien [Handbook of the Printing Media], Springer-Verlag, Berlin, 2000, ISBN-10 3540669418，且這些性質係為了揭示之目的加入本案。

特別適合之印刷墨液可，例如，自 Pröll KG, Weissenburg, Bavaria, Germany，按 NoriAmid®之商品名購得。

以上詳述之色料可藉由已知方法，較佳印刷方法，施敷於該基材。適用於施敷印刷墨液層之印刷方法均屬已知；原則上，所有印刷方法如凸紋印刷、凹紋印刷、軟版印刷、平版印刷、網版印刷、移印、數位印刷（尤其是噴墨印刷及雷射印刷）均適當。較佳為凹紋印刷、軟版印刷及網版印刷，特別是網版印刷。關於網版印刷，較佳為平板網印。

這些印刷方法尤其係於 Kipphan, Handbuch der Printmedien, Springer-Verlag, Berlin, 2000, ISBN-10

3540669418 中解釋過，且這些方法係爲了揭示之目的加入本案。

印刷之後，藉由慣用方法使塗層固化，及在使用溶劑之案例中將其乾燥。該固化或乾燥時間可根據溶劑之類型和量及交聯程度變化。該固化或乾燥時間較佳係經選擇使該著色層保持足敷可能之重整方法用的彈性，但是卻也交聯至充分程度使該著色層具有足敷可能之重整及其他處理用的強度。在許多案例中至少 5 分鐘，更佳至少 10 分鐘及最佳至少 20 分鐘之乾燥或固化時間根據乾燥器於大約 50℃ 或 90℃ 之溫度導致該著色層夠高之安定性。因爲上述原因，該乾燥時間應不得太久，否則該著色層會產生脆性，將重整複雜化。在此案例中，該固化取決於溫度。於 50℃，因此若該乾燥時間爲至多 20 小時，較佳至多 10 小時即可達成驚人之優點。較高溫度會加速該乾燥操作，以致於 90℃ 之乾燥時間較佳至多 5 小時，更佳至多 4 小時。

若將黏著促進層施於配置色料之基材，該黏著促進層會與該色料一起被乾燥，在該案例中該色料會與該黏著促進層乾燥期間被固化。該黏著促進層可藉由相同方法施於該基材作爲著色層，特佳爲藉由網版印刷，尤其是平版網印，施敷該著色層及該黏著促進層。

依據本發明製造之印刷積層板，較佳聚醯胺膜，更佳撓性聚醯胺膜，可尤其是用於積層於模製材料、木材、玻璃或金屬，較佳模製材料上。

該積層作用可，例如，藉由黏著接合於該積層板表面

上促成，在該案例中該積層作用可於印刷或未印刷側上促成。再者，該膜也可熱積層於另一個膜上或薄片上。此發明性膜也可積層一或多個承載膜。

配置交聯過之著色層的基材可藉由習知方法重整，重整方法之類型及加工參數取決於最終用途及該積層板之性質。令人驚訝的是，此發明性積層板可藉由深拉（deep drawing）、熱成形或高壓成形塑形。例如關於至多 1.2 mm 之變形深度及 250 μm 之膜厚度，可建立下列參數作為準則：

於下列溫度上下加熱：270°C 至 300°C，較佳 280°C 至 290°C；

加熱時間 5 至 15 秒，較佳 8 至 10 秒；

空氣加熱 280 至 340°C，較佳 300°C 至 320°C；

模加熱 90 至 130°C，較佳 100°C 至 110°C；

高壓大約 100 至 200 巴，較佳 140 至 160 巴；

高壓時間大約 2 至 8 秒，較佳 3 至 5 秒。

此外，該聚醯胺膜可以一或多種聚合材料如模製材料塗於模子中。這尤其可接著重整。或者，當然也可以將可自模製材料獲得之模子及可任意重整之積層板彼此黏接在一起。

任意重整過之積層板可藉由慣用射出成形方法塗於模子中。可用於含有交聯著色層之積層板的模內塗佈之常見射出成形材料特別是，但不限於，聚醯胺類、聚酯類、聚碳酸酯類、聚苯乙烯類、聚苯乙烯共聚物（例如 ABS）、

聚（N-甲基甲基丙烯酸醯亞胺類）（PMMI）及/或聚甲基丙烯酸甲酯類（PMMA）。用於模內塗層之較佳材料為聚醯胺類或聚甲基丙烯酸甲酯類。

此外，該等積層板可在補強層施敷之前或之後進行下列加工步驟之一或多者：有配合或沒配合該膜之加熱重整；切出其尺寸。該膜之加工並不限於上述之方法。該等加工方法可按指定之不同順序應用。也可重複進行加工步驟一次或多於一次。

本發明將於後文中引用實施例詳細例示，但並不限於此。

製造實施例

該聚醯胺膜之製造

根據 Karl Fischer 測出水含量。藉由滴定法測得末端基。

聚醯胺膜或模製品之製造

該聚醯胺膜係藉由本身已知之方法製造，例如透過槽模擠出，像是在平膜擠出、吹膜擠出或藉由溶液鑄膜之案例中。

該聚合物模子也可任意按多層膜形式藉由黏接、擠出塗佈或積層於其他加工步驟中建構。

實例係藉由 Collin 之習用平膜設備製造。這涉及將該聚醯胺，較佳呈粒狀，引進漏斗，自該漏斗將該聚醯胺載

入該擠出機。該擠出機由典型金屬型筒體，其係自外側加熱，及由擠出機螺桿，其繞著其本身於該擠出機中之軸旋轉並進而自該漏斗孔口以上之進料區穿過該擠出機載運該聚合物，構成。在替代具體實施例中，也可使用雙螺桿或多螺桿擠出機。由於自外側加熱及該擠出機中之聚合剪切的結構，該聚合物熔融並通過該擠出機螺桿尖端進入呈膜模（或一般：槽模）形狀之擠出模。在此，將該聚醯胺熔融物轉變成扁平形並自呈扁平形之膜模穿過該模夾口排出。該膜模也可以數個擠出機之熔融物供入，以便形成多層膜。其後，於至少一個輥上將該聚合物薄片冷卻並接著捲起來。

用於試驗之擠出機，其具有密閉筒體及兩個可分開加熱之擠出機區且沒有通風口，於 25 之 L/D 比（螺桿長度 / 螺桿直徑）具有 35 mm 之螺桿直徑。使用的是工業用三區螺桿。

關於該等試驗，在該擠出設備上做成下列溫度設定：

吸入（該漏斗以上之帶）：	240℃
擠出機帶 1：	280℃
擠出機帶 2：	290℃
過渡區：	290℃
膜模：	290℃
唇加熱：	350℃

製程變化例 A-冷凍輥方法

該等膜係於所謂冷凍輥方法中按單層形式於試驗裝置中製造，並具有 50 μm 之厚度。其後，該等膜係以目視評估其品質。為達此目的，該等膜以目視比較及評估與可銷售品質之參考試片相比的光學品質。在此瞭解光學品質意指，尤其是，條痕、表面品質、凝膠體數目、雜質數目及劣化材料粒子數目之參數。所有視為可銷售之試片評為（+）。正好無法銷售之試片評為（○）及顯然及很顯然無法銷售之試片分別評為（-）及（--）。

聚醯胺 PA1 為來自 Evonik Degussa GmbH 之聚醯胺 PA PACM 12，例如以 TROGAMID[®] CX7323 之組成為基準。聚醯胺 PA2 為中等黏度 PA PACM 12。

實施例	材料名稱	膜品質	KF 水含量	胺基端基 mmol/kg	羧基端基 mmol/kg	端基總量
1	PA1	+	<0.01	31	67	98
2	PA2	+	0.014	20	68	88
3	PA1	+	0.024	20	88	108
4	PA1	+	<0.02	16	75	91
5	PA1	+	0.019	10	79	89
6	PA1	+	<0.02	11	73	84
7	PA1	+	0.02	21	69	90
8	PA2	+	0.009	26	64	90

製程變化例 B-拋光方法

將以上擠出方法獲得之塑化熔融物冷卻同時於兩個相鄰輥（A+B）之間，其輥夾口被調定於 250 μm ，並藉由另

一個下游輥（C）塑形。第 2 圖中詳細顯示該等輥彼此之佈置。爲了產生特佳之厚度分佈，在此該輥夾口 1 中存有一個熔融物儲器（D），其尺寸小且於擠出寬度上保持均勻。在此該拋光系統之輥佈置相當於按水平排成一直線之 I 構型，但是也可使用其他用於製造該膜之拋光系統。由 3 個輥 A、B 及 C 構成之拋光系統下游接著自該膜除去殘餘熱之冷卻帶（E）。

輥 A 之溫度： 70°C

輥 B 之溫度： 80°C

輥 C 之溫度： 140°C

獲得特佳光學品質及特佳厚度分佈之 250 μm 膜。

實施例

製備以 TROGAMID® CX7323 爲底質之 250 μm 厚膜，其係由以上根據該拋光方法之方法變化例 B 中的方法獲得，以用於其後藉助於雷射之重整方法（容納定位銷之洞孔）。製好之膜係以能達到異氰酸酯交聯及商業上可自 Pröll KG 購得之印刷墨液利用網版印刷法（NoriAmid®）印刷。該等印刷墨液與異氰酸酯硬化劑（Härter 8125，可自 Pröll KG 購得）混合，及與稀釋劑（SMK 090，可自 Pröll KG 購得）混合，以將黏度調節至黏度要求。其後，施敷黏著促進層（NoriAmid® APM，可自 Pröll KG 購得）。

按以下實行修飾/設計：

標題色料： NoriAmid® 770+10% Härter
8125+10% SMK 090

背景色料： NoriAmid® 952+10% Härter
8125+10% SMK 090

黏著促進劑： NoriAmid® APM + 10% SMK 090

印刷參數：

完成印刷而不需使用 100-40y 織布之預備溫度控制。等到直接在噴射乾燥器中印刷之後乾燥所有層。將個別帶調定於下列溫度：85°C / 90°C / 25°C。皮帶速度為 5 m/min。在此之後接著於 90°C 熱處理該印刷膜（包括黏著促進層）3 小時。

幾天之後，印刷膜係藉由該 HPF 方法靠 SAMK 400-42 重整系統，商業上可自 Niebling-Junior Kunststoffverarbeitung - Werkzeugbau e.K 購得，重整以得到覆蓋物。

加工參數-重整：

高壓（目標/實際）： 150 巴 / 145 巴

總高壓時間： 4 秒（150 巴，上升：1 秒）

加熱時間： 8 秒

上方/下方加熱： 280°C

空氣加熱： 300°C

模子加熱： 110°C

該等設定造成大約 120 至 125°C 之膜溫度（下側）。

循環時間為 21.1 秒。

一旦該膜盒之覆蓋物完成打孔，膜插圖係以 TROGAMID® CX7323 塗於該模子中並以 Makrolon® 2205 定向。

加工參數 - TROGAMID® CX7323 之模內塗佈操作

筒體溫度：	310/300/290/280℃
噴射時間：	0.6 秒
噴射壓力：	1200 巴
保持壓力：	500 巴
保持壓力時間：	5 秒
冷卻時間：	15 秒
模子溫度：	模側：75℃，頂出銷側：35℃

加工參數 - Makrolon® 2205 之模內塗佈操作

筒體溫度：	290/280/275/265℃
噴射時間：	0.6 秒
噴射壓力：	1500 巴
保持壓力：	570 巴
保持壓力時間：	4 秒
冷卻時間：	15 秒
模子溫度：	模側：75℃，頂出銷側：35℃

獲得帶有優良性質表現之積層板，其同時滿足高審美要求及顯出優良耐化學藥品性及機械應力耐性。

【圖式簡單說明】

第 1 圖表示用於形成能用於發明性積層板之製造的基材熔融膜之擠出機模。

第 2 圖表示用於冷卻及形成能用於發明性積層板之製造的聚合物材料之輥系統。

【主要元件符號說明】

(1) : 模體

(2) : 模唇

(3) : 模隙

(4) : 加熱器

1 : 夾口

A : 輥

B : 輥

C : 輥

D : 熔融物儲器

E : 冷卻帶

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100138095

B32B 27/34 (2006.01)

※申請日：100年10月20日

※IPC分類：

C09D 175/04 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B05D 3/10 (2006.01)

含有著色層之積層板及其製法

Laminate comprising a colour layer and process for production thereof

二、中文發明摘要：

本發明關於一種含有至少一種熱塑性基材和至少一個著色層之積層板，其中該熱塑性基材含有聚醯胺，對該聚醯胺施敷至少一個含有聚胺甲酸酯交聯之著色層。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a laminate comprising at least one thermoplastic substrate and at least one colour layer, wherein the thermoplastic substrate comprises polyamide, to which at least one colour layer comprising polyurethane crosslinking has been applied.

七、申請專利範圍：

1.一種積層板，其含有至少一種熱塑性基材和至少一個著色層，其特徵在於該至少一種熱塑性基材含有聚醯胺，對該聚醯胺施敷至少一個含有聚胺甲酸酯交聯之著色層。

2.如申請專利範圍第 1 項之積層板，其中該積層板具有被施敷於該著色層之黏著促進層。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之積層板，其中該積層板具有補強層，該著色層被配置於該熱塑性基材與該補強層之間。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之積層板，其中該熱塑性基材具有介於 $25\ \mu\text{m}$ 至 $5000\ \mu\text{m}$ 之範圍中的厚度。

5.一種用於製造如申請專利範圍第 1 至 4 項中至少一項之積層板之方法，其特徵在於藉由使存於該色料中之黏合劑與聚異氰酸酯類交聯，將著色層配置於平坦熱塑性基材。

6.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該黏合劑具有介於 1000 至 $50000\ \text{g/mol}$ 之範圍中的重量平均分子量。

7.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該黏合劑具有於 0.1 至 $50\ \text{mg KOH/g}$ 之範圍中的羥基數。

8.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該黏合劑含有纖維素或纖維素衍生物、聚胺甲酸酯、聚酯、聚碳酸酯、聚醯胺或聚（甲基）丙烯酸酯。

9.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中脂族聚異氰酸

酯係用於交聯。

10.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中藉由網版印刷方法將該色料印刷於該聚醯胺膜上。

11.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中將黏著促進劑層施敷於藉由印刷色料獲得之著色層。

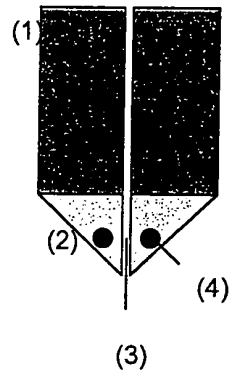
12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該黏著促進劑含有纖維素或纖維素衍生物、聚胺甲酸酯、聚酯、聚碳酸酯、聚醯胺或聚（甲基）丙烯酸酯。

13.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中藉由網版印刷方法將該黏著促進劑印刷於該著色層上。

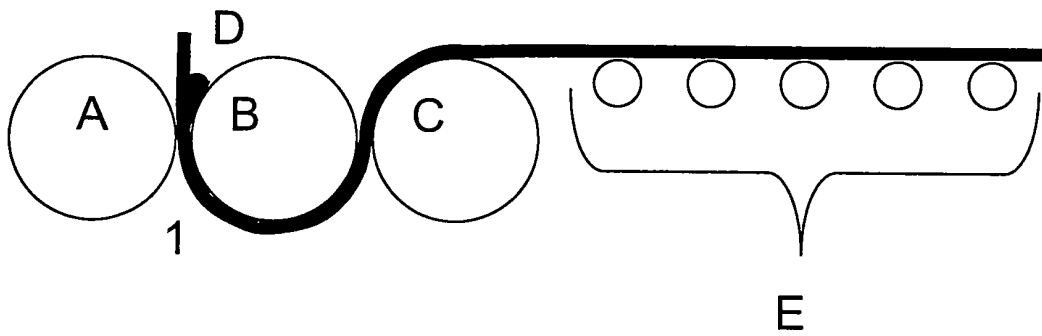
14.如申請專利範圍第 5 至 13 項中任一項之方法，其中再形成該印刷之聚醯胺膜。

15.如申請專利範圍第 5 至 13 項中任一項之方法，其中將補強層配置於該印刷之聚醯胺膜。

第1圖



第2圖



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

(1)：模體

(2)：模唇

(3)：模隙

(4)：加熱器

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無