(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110139756 A
(43)申请公布日 2019.08.16

(21)申请号 201780048041.X

(22)申请日 2017.09.14

(30)优先权数据
62/396,825 2016.09.20 US
PCT/US2017/021982 2017.03.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.01.31

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/051466 2017.09.14

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/057379 EN 2018.03.29

(71)申请人 安特科技有限公司
地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 J·JR·麦奎尔 A·斯特兰奇
马修·卡南

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224
代理人 刘培培 黄爱娇

(51)Int.Cl.
B32B 27/40(2006.01)
C09J 7/20(2018.01)
C09J 7/22(2018.01)

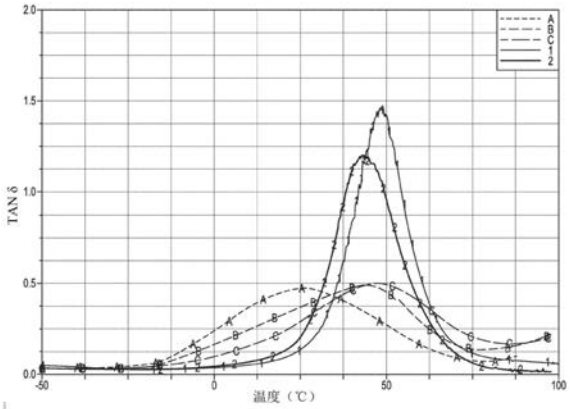
权利要求书2页 说明书17页 附图2页

(54)发明名称

减少缺陷的漆膜贴花、制品和方法

(57)摘要

原位聚合的聚合物膜有助于改善漆膜贴花，减少缺陷。漆膜贴花包括作为载体层的原位聚合的聚合物膜和至少一个有色层，原位聚合的聚合物膜和所述至少一个有色层组装成层压体，任选地所述漆膜贴花还包括在层压体的一个主表面上的至少一个顶涂料层和在层压体的另一个主表面上的粘合剂层。



CN 110139756 A

1.一种漆膜贴花,其包括:

非必要的,顶涂料层;

原位聚合的载体层;

有色层;以及

非必要的,粘合剂层。

2.根据权利要求1所述的漆膜贴花,其特征在于,所述漆膜贴花是不透明的。

3.根据权利要求1所述的漆膜贴花,其特征在于,所述有色层包含颜料。

4.根据权利要求1所述的漆膜贴花,其特征在于,所述有色层是原位聚合的。

5.根据权利要求1所述的漆膜贴花,其特征在于,所述载体层是无缺陷的。

6.根据权利要求1所述的漆膜贴花,其特征在于,所述载体层是基于聚氨酯的。

7.根据权利要求1所述的漆膜贴花,其特征在于,所述原位聚合的载体层基本上不含未反应的溶剂。

8.根据权利要求1所述的漆膜贴花,其特征在于,所述漆膜贴花依次包括所述顶涂料层、所述原位聚合的载体层、所述有色层和所述粘合剂层。

9.根据权利要求1所述的漆膜贴花,其特征在于,所述漆膜贴花依次包括所述顶涂料层、所述有色层、所述原位聚合的载体层和所述粘合剂层。

10.根据权利要求1所述的漆膜贴花,其特征在于,所述原位聚合的载体层与所述有色层一样,也是有色的。

11.根据权利要求1所述的漆膜贴花,其特征在于,包括所述顶涂料层。

12.根据权利要求11所述的漆膜贴花,其特征在于,所述顶涂料层是基于聚氨酯的。

13.根据权利要求1所述的漆膜贴花,其特征在于,当根据本文所述的损耗因子测试方法将所述原位聚合的载体层作为独立膜进行测试时,所述原位聚合的载体层的峰值损耗因子为至少约0.5。

14.根据权利要求1所述的漆漆膜贴花,其特征在于,当根据本文所述的损耗因子测试方法将所述原位聚合的载体层作为独立膜进行测试时,所述原位聚合的载体层的峰值损耗因子大约在至少约35℃的温度出现。

15.根据权利要求1所述的漆膜贴花,其特征在于,当根据本文所述的损耗因子测试方法将所述原位聚合的载体层作为独立膜进行测试时,所述原位聚合的载体层的半高损耗因子在小于约40℃的温度跨度内出现。

16.根据权利要求1所述的漆膜贴花,其特征在于,所述粘合剂层存在并包含压敏粘合剂。

17.根据权利要求16所述的漆膜贴花,其特征在于,还包括在所述粘合剂层的外表面上的离型膜。

18.根据权利要求1所述的漆膜贴花,其特征在于,所述漆膜贴花的总厚度小于约130微米厚。

19.一种制品,其包括至少一个表面,所述表面在其至少一部分上具有权利要求1所述的漆膜贴花。

20.根据权利要求19所述的制品,其特征在于,所述制品包括机动车辆。

21.一种使用权利要求1所述的漆膜贴花来给机动车辆上的表面涂漆的方法,所述方法

包括：

提供权利要求1的漆膜贴花；和

将薄片应用于所述机动车辆的表面。

22.一种形成根据权利要求1所述的漆膜贴花的方法，其特征在于，至少所述原位聚合的载体层和有色层通过共挤出原位聚合的可聚合组合物以同时形成该至少两个层而形成。

23.一种形成根据权利要求1所述的漆膜贴花的方法，其特征在于，所述有色层是溶剂浇铸而成。

24.一种形成根据权利要求1所述的漆膜贴花的方法，其特征在于，所述有色层由有机溶剂浇铸而成。

25.一种形成根据权利要求1所述的漆膜贴花的方法，其特征在于，所述有色层由水溶液浇铸而成。

减少缺陷的漆膜贴花、制品和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2016年9月20日提交的、申请号为62/396,825的美国临时专利申请和2017年3月11日提交的、申请号为PCT/US17/21982的PCT专利申请的优先权，通过引用将二者全部并入本文。

技术领域

[0003] 本发明一般涉及减少缺陷的漆膜贴花、制备和使用该漆膜贴花的方法以及包含该漆膜贴花的制品。

背景技术

[0004] 涂漆表面通常用于许多不同类型的应用。涂漆表面不仅可以改善表面的美学性能，而且还可以改善下垫面的功能特性并有助于保护该下垫面。一种这样的应用是在运输行业中，其中外涂漆表面通常暴露于各种环境中，其中一些环境对表面可能非常苛刻。在运输行业中，具有这种涂漆表面的制品的例子包括提供陆上、水上和空中运输的交通工具。这些交通工具包括飞机和机动车辆，如汽车和卡车。这些表面上的漆可起到保护下垫面免受由于这种暴露而造成的损坏。然而，漆本身也必须是耐用的，以承受对这种破坏性环境的反复暴露。

[0005] 给交通工具的外表面涂漆带来许多挑战，不仅是由于通常需要涂漆的表面面积量以及这种表面通常不平的形貌，而且还由于日益严厉的环境法规。例如，需要并且越来越多的法规要求减少挥发性有机成分(VOC)排放，特别是在利用大量的漆和其他有机化学品的行业中。因此，与常规涂漆工艺相关的VOC减排和节水均是越来越重要的环境考虑因素。

[0006] 与给交通工具，特别是运输行业中的交通工具的外表面涂漆相关的进一步的考虑因素是总体重量。漆在表面上存在，在增加表面的美学和功能特性的同时，也增加了应用该漆的制品的重量。在运输行业中，额外的重量导致消耗过量燃料并且限制相关交通工具可安全有效运输的乘客数量或货物数量。

[0007] 此外，与在飞机和类似交通工具上涂漆或以其他方式覆盖外表面相关的独特考虑因素是相对高的交通工具速度对交通工具表面及其上的任何涂层或覆盖物的影响。例如，与高速行驶相关的风阻可能使得这种涂层或覆盖物难以保持均匀且充分粘合在交通工具表面上。因此，为应用于在例如陆基高速公路上行驶的交通工具的外表面而开发的涂层和覆盖物通常不足以承受与驶过空气或在陆基跑道的较高速度相关的挑战性状况。

[0008] 为了克服与使用传统方法给交通工具外表面涂漆相关的许多挑战，已经开发了许多漆替代技术，使得可以使传统的漆减至最少或避免使用传统的漆。例如，通过将塑料与颜料一起注入，一种商购产品允许汽车制造商从汽车生产线中完全移除涂漆工艺。这种产品包括由沙特基础工业公司(Saudi Basic Industries Corporation,SABIC)以商品名LEXAN SLX出售的、用于形成传统涂漆的表面的树脂。

[0009] 使用常规漆的其他替代方案包括将漆替代膜或薄片(也称为贴花)粘合到交通工

具上已经形成的表面上。例如，明尼苏达州圣保罗市(St.Paul，MN)的3M公司出售用于某些此类应用的漆替代膜和胶带。一种这样的膜-3M™漆替代膜F577(3M™ Paint Replacement Film F577)-被描述为具有黑色无光泽带纹理外观的聚氯乙烯膜，其用于交通工具的窗框、窗扇、窗户延伸部分、主体和门柱、仪表板组件和盖子(金属或塑料)。另一种这样的膜-3M™漆替代膜FTA9055J(3M™ Paint Replacement Film FTA9055J)-被描述为用于围绕汽车侧玻璃提供遮光外观。这种膜被描述为提供高光泽(90％反射率)黑色外观和可以集成到交通工具设计中的外透明涂料。参见公开号为2007/0047099的美国专利公开；专利号为5,965,256的美国专利；专利号为6,475,616的美国专利；以及专利号为7,141,303的美国专利，所有这些专利都转让给3M Innovative Properties Company。

[0010] 已知还有其他漆替代技术。例如，专利号为5,034,275的美国专利涉及漆涂覆片材。该材料据称包括柔性和可拉伸的热塑性聚酯载体膜、可拉伸的水性聚氨酯漆层、可拉伸的透明交联聚氨酯顶涂料层以及设置在载体膜和漆层之间的薄连接层，该连接层通过在载体膜上涂覆乙烯和乙烯式不饱和羧酸的中性共聚物的水分散体而形成。

[0011] 专利号为5,114,789的美国专利描述了一种具有透明顶涂料的装饰性片材，该顶涂料可以粘合到各种基底上，例如汽车外面板，作为保护性和装饰性涂层。该片材包括薄载体膜、粘合到载体膜的一个表面上的漆层和交联的顶涂料层。在其中描述的实施例中，该顶涂料层据称“极厚”-至少0.1毫米(100微米)。

[0012] 专利号为5,242,751的美国专利描述了一种复合漆制品，其包括可热变形的载体膜、该载体膜在其第一主表面上具有粘合剂层并且在其第二主表面上具有漆层，该漆层由被聚氨酯顶涂料层覆盖的着色底涂料组成。

[0013] 专利号为5,268,215的美国专利描述了据称具有良好耐损性的漆涂覆膜。聚氨酯漆层涂覆在聚合物载体膜上。在漆层的上表面上涂覆聚氨酯透明涂料层，然后涂覆聚氨酯-硅氧烷顶涂料层。据称该膜可以热成型、拉伸和胶着地粘合到汽车车身部件、船、家用电器和其他基底上，作为具有底涂料-透明涂料外观的保护性和装饰性覆盖物。

[0014] 专利号为5,468,532的美国专利描述了一种具有有色层的多层图形制品。其基于聚合物膜，该聚合物膜覆盖有保护性表面层，据称可使该制品抗寒耐热且耐化学品暴露。该保护性表面层在示例性实施例中被描述为聚氨酯基材料。

[0015] 专利号为6,132,864的美国专利描述了涂覆有两个或更多个某些材料涂层的经涂漆的塑料膜。该塑料膜由塑料基膜组成，塑料基膜首先涂覆有填料组合物，接着用色漆涂覆，然后用透明塑料膜涂覆。该塑料基膜可以是聚烯烃、聚酰胺、聚氨酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚碳酸酯或不同聚合物质的混合物。该填料组合物被描述为除了其它组分外，含有粘合剂和交联剂的组合物。色漆涂层为包含聚合物粘合剂、有或没有交联剂、和颜料或颜料混合物的顶涂料。透明塑料膜被描述为材料与适合用作基膜的材料之一相同。据称其中描述的多层薄片具有良好的抗石屑性和耐腐蚀性。

[0016] 尽管有许多漆替代技术，但传统技术并未令人满意地解决所有情况下，特别是涉及运输所用的交通工具的应用中的漆替代。不仅存在着由于这种交通工具通常暴露于高风阻而导致的其外表面的足够的粘合和耐久性的问题，而且还存在着其他问题。

[0017] 作为一个例子，许多运输工具越来越依赖于复合材料在传统漆替代材料所粘合的表面上的应用。然而，传统漆替代材料通常不会像其粘合到单独材料上那样粘合到复合材

料上。已知常规漆替代材料充分粘合到所有表面(包括由复合材料形成的表面)并提供所需美学和功能特性的能力通常是不足的。不仅希望材料充分粘合到表面上,而且还希望在需要时能够轻易去除改材料。例如,就飞机来说,公司标识和设计经常变更,这导致需要对显示过时标识和设计的飞机进行翻新。这在租赁飞机的情况中尤其普遍,租赁飞机经常经历多次反复的占有变更,并且因此经历相关的个人或公司标识和设计变更。通常,在翻新表面时必须首先去除存在表面上的漆替代膜。然而,许多传统膜并非是可轻易去除的,因为其中的层易于分层。当从表面上去除漆替代膜时,漆替代膜的分层可能使翻新过程显著复杂化。

[0018] 即使在待翻新的表面上存在漆而不是漆替代膜时,翻新过程也可能存在问题。在准备在表面上涂覆新的漆涂料时,翻新涂漆表面通常需要对该表面进行打磨。因为大多数化学剥离剂不能用于复合材料,所以复合材料表面通常必须依赖于打磨以在翻新时去除其上面不想要的漆。然而,打磨由复合材料形成的表面也是不理想的,因为这种打磨可能导致对复合材料中的增强材料的损坏(例如,破裂)(特别是当该增强材料包括纤维时)。

[0019] 作为另一个例子,由于形成传统用于多层膜产品(例如漆替代贴花)的基膜/载体膜通常采用的制备方法通常涉及挤出和其他用于由已经聚合的组分形成膜的方法,这些膜的化学和物理性质已经受到限制。专利号为8,828,303的美国专利描述了这些限制中的一些。例如,一些聚合物化学物质由于其相对高的分子量和/或交联的存在而不能进行热熔加工,如果并非不可能,则相对高的分子量和/或交联的存在都使得难以在低于聚合物组合物或其上形成有膜的基底的降解温度下对组合物的预制粒料进行热熔加工(通常根据形成聚合物膜的常规方法使用热熔加工来进行)。

[0020] 湿浇铸聚合物膜形成方法也有其缺点。无论该体系是溶剂型还是水性的,首先必须将其涂覆到所需的基底上,然后干燥以去除溶剂化介质或分散介质(即分别为有机溶剂或水),以形成聚合物膜。因此,使用湿浇铸法来形成足够厚度的聚合物膜可能是有问题的。另外,由于这些聚合物或其成分在常规溶剂和分散介质中缺乏足够的可溶性,这些聚合物化学物质不能使用湿浇铸法形成聚合物膜。

[0021] 因此,常规制造的聚合物膜的特性受可使用常规方法形成膜的那些特定的聚合物化学物质所限,再者,该常规方法通常涉及挤出和用于由已聚合的组合物形成膜的其它方法。由于常规制造的聚合物膜的形成方法以及它们被层压到相邻膜的方法,该常规制造的聚合物膜通常经受由凝胶化、模头线和规线中的至少一种引起的缺陷。由于缺陷对终产品例如视觉特性的负面影响,缺陷的普遍性使得需要对形成的聚合物膜进行详尽的测试和分析,以确保该聚合物膜适合于预期应用。

[0022] 凝胶化导致终产品中存在凝胶颗粒(也称为“凝胶”)。“凝胶”通常被理解为粘性组合物,其在聚合物加工中可以是例如至少部分聚合的组合物、具有相对高分子量的组合物和/或含有大量夹带气体(例如,空气或反应副产物,如二氧化碳)的组合物。凝胶可以以各种形式呈现其自身并且通常由聚合的组合物加工成聚合物膜期间的过热引起。例如,凝胶可以采取交联形式,由挤出过程中树脂的滞留和/或死区中的催化剂或其他有机或无机残留物引起,由氧化相关的降解的出现(例如,由水分产生的二氧化碳气泡)引起或根源于供应链。凝胶化可使得难以形成均匀的聚合物材料层(例如,膜)。

[0023] 除了形成聚合物膜之外,为了提供用作漆膜贴花所需的有色或美观的外观,通常提供多于一个聚合物膜并且将该多于一个聚合物膜层压在一起,其中至少一个聚合物膜是

有色的。然而，当将聚合物膜层压在一起时，由于聚合物膜的层压方式，经常会出现缺陷。常规地，通常利用热来将聚合物膜层压在一起。然而，已知热层压会产生各种各样的缺陷。专利号为5,641,374的美国专利描述了与热层压引起的缺陷相关的问题。那些缺陷包括例如皱褶、波纹、卷曲、过度收缩或拉伸、波浪、华夫格(waffle)、色密度损失和微泡。

[0024] 无论缺陷的来源如何，它们都可能导致聚合物膜和漆膜贴花中的美学瑕疵、薄弱点和破裂，并且通常会损害它们在许多应用中的适用性。因此，在整个供应链中穷尽努力以确定缺陷的存在和程度。当用人类肉眼观察时，可轻易检测到许多缺陷。也可以使用其他检测缺陷的方法，包括光谱学。当检测到缺陷时，通常必须废弃含有缺陷的聚合物膜，造成相当大的浪费。

[0025] 如上所述，传常规漆替代技术未能充分解决许多问题。因此，仍然需要可供选择的漆替代技术。

发明内容

[0026] 需要有用于相关漆膜贴花和制品的可供选择的聚合物膜以及其形成方法，以为其赋予改善的特性。根据本发明，原位聚合的聚合物膜有利于改善漆膜贴花。优选无缺陷的聚合物膜和漆膜贴花，无缺陷的聚合物薄膜是漆膜贴花的一部分，因此漆膜贴花的缺陷也减少。

[0027] 在一个实施例中，漆膜贴花包括作为载体层的无缺陷的聚合物膜。与包括常规形成的聚氨酯载体层(即，该常规形成通常涉及挤出和由已经聚合的组合物形成膜的其它方法，其中用于形成膜的材料的聚合在由其形成膜之前基本完成)的常规多层薄片相比，本发明的漆膜贴花不依赖于这样的层作为载体层，结果是除了由此赋予的处理效率之外还改善了一种或多种所需特性。

[0028] 申请号为PCT/US17/21982、标题为“Defect-Free Polymer Films and Related Protective Sheets,Articles,and Methods”的共同待审的PCT专利申请描述了可用作本发明漆膜贴花中的载体层的无缺陷聚合物膜，该申请通过引用整体并入本文。根据本发明的一个方面，当组装漆膜贴花时，形成载体层的无缺陷聚合物膜在相邻的有色层上原位聚合。

[0029] 应当理解，如本文所用，当可聚合组合物“原位”聚合成所需的聚合物膜时，包含该膜的聚合物的聚合恰好在可聚合组合物定位成所需的膜形式之前、同时或之后不久开始，并且在这种定位过程中或之后不久，聚合反应基本完成。通常，在提及聚合开始的时间时使用的“恰好在……之前”和“之后不久”是指不超过约30秒的时间段。令人惊奇的是，发现除了由此赋予的处理效率之外，使用在相邻有色层上原位聚合的载体层还有助于改善所需的漆膜贴花特性。

附图说明

[0030] 图1是与常规形成的聚氨酯载体层相关的那些特性相比，用于本发明的漆膜贴花的原位聚合的聚氨酯载体层的损耗因子(也称为Tanδ)与温度的关系图。

[0031] 图2是与常规形成的聚氨酯载体层相关的那些特性相比，用于本发明的漆膜贴花的原位聚合的聚氨酯载体层的储能模量与温度的关系图。

具体实施方式

[0032] 短语“漆膜贴花”涵盖膜，该膜基本上包括整体上颜色均匀的膜以及这样的膜：该膜本身或与其它漆替代膜组合包括图形、图案和其他整体上非均匀分散的颜色变化。本发明的漆膜贴花通常包括原位聚合的聚合物层和有色层。在进一步的实施例中，漆膜贴花包括粘合剂层，所述粘合剂层具有设置在其中和/或设置在聚合物层的外表面上的有色层。有色层包含至少一种颜色诱导组分，并在整个膜中提供均匀或不均匀的颜色。当颜色诱导组分是颜料时，在本文描述本发明的示例性实施例所提及的有色层也称为“着色层”。

[0033] 有利地，本发明的漆膜贴花不仅能够以改善的特性覆盖表面，而且还能够比包括常规形成的载体层的常规漆膜贴花去除得更干净。已经发现，通过提供与有色层相邻的优选无缺陷的聚合物膜作为载体层，使得使用后去除漆膜贴花的表面上剩余的粘合剂残留物最少或消除，相比与常规形成的载体层相关的能量和/或冲击，该载体层能够在拉伸期间吸收更多的能量和/或冲击。也就是说，与常规形成的载体层相关的阻尼特性相比，本发明的漆膜贴花中使用的改进的载体层能够表现出更有效的阻尼特性(如本文所述的“峰值损耗因子”所证明)。在层压体中包括与有色层相邻的这种层有利于漆膜贴花应用期间载体层和有色层之间更好地继续粘合，因此，层间分层的可能性较低，并且从表面去除漆膜贴花后，表面上的残留粘合剂和其他材料较少。

[0034] 根据本发明的另一方面，当使用这种载体层时，根据本发明，更好地平衡漆膜贴花内的单独的层的特性。例如，当在漆膜贴花中，如在多级漆(例如，具有常规基础涂料/透明涂料漆面的外观)中，存在相对高模量的顶涂料层时，这种顶涂料层相邻的载体层具有相对高的损耗因子便于使漆膜贴花在拉伸和/或冲击时在其厚度上有更均匀的速率和恢复程度。

[0035] 尽管顶涂料层的存在是非必要的，但它可以存在于例如根据本发明的多级漆中，该多级漆包括载体层(或多个载体层，如果需要)与至少一个有色层的组合，该组合在一侧侧接至少一个粘合剂层(即前述层的组合类似于常规漆体系中的底涂料)，在另一侧侧接至少一个顶涂料层(即，类似于常规漆体系中的透明涂料)。

[0036] 应理解，与漆相关的级数通常与漆膜贴花内的顶涂料层数对应。例如，在根据本发明的两级漆的一个实施例中，漆膜贴花基本上由以下层组成：粘合剂层、载体层、有色层和顶涂料层，载体层和有色层以任何顺序位于粘合剂层和顶涂料层之间。在根据本发明的两级漆的另一个实施例中，漆膜贴花基本上由以下层组成：粘合剂层、载体层、两个不同的有色层和顶涂料层，载体层和两个不同的有色层以任何顺序位于粘合剂层和顶涂料层之间。根据本发明的示例性三级漆可包括前述两级漆中的任一种以及与第一顶涂料层相邻的另外的顶涂料层。

[0037] 优选地，本发明的漆膜贴花有利地不仅能够以更平衡的特性覆盖表面并且在从表面去除后留下较少的残留粘合剂，而且它们还具有增强的可恢复性以实现足够的覆盖并且易于应用于非平面表面。如本文所用，“可恢复性”是指材料被拉伸并在拉伸后基本上恢复到其原始状态的能力。优选的漆膜贴花在拉伸(即伸长)至长度达其约125％的初始长度时能够基本上恢复到其原始状态。优选地，漆膜贴花在拉伸至长度达其约150％的初始长度时能够基本上恢复到其原始状态。根据本发明的一个方面，漆膜贴花能够在断裂之前伸长至长度达大于其约200％的初始长度。

[0038] 根据本发明的示例性实施例，由于其形成方法，漆膜贴花有利地包括无缺陷的聚合物膜作为与有色层相邻的载体层。在另一个实施例中，具有无缺陷聚合物膜作为载体层的漆膜贴花还包括顶涂料层和粘合剂层中的至少一个。

[0039] 根据进一步实施例的一个方面，漆膜贴花包括如下的相继层：作为载体层的无缺陷聚合物膜；有色层；以及粘合剂层。根据该进一步实施例的另一个方面，漆膜贴花包括如下的相继层：有色层；作为载体层的无缺陷聚合物膜；以及粘合剂层。根据该进一步实施例的又一个方面，漆膜贴花包括如下的相继层：顶涂料层；作为载体层的无缺陷聚合物膜；以及有色层。根据该进一步实施例的另一个方面，漆膜贴花包括如下的相继层：顶涂料层；有色层；以及作为载体层的无缺陷聚合物膜。

[0040] 后两个方面的进一步实施例依次包括粘合剂层，使得粘合剂层邻接有色层或载体层向外暴露。示例性漆膜贴花包括如下的相继层：顶涂料层；作为载体层的无缺陷聚合物膜；有色层；以及粘合剂层。另一示例性漆膜贴花包括如下的相继层：顶涂料层；有色层；作为载体层的无缺陷聚合物膜；以及粘合剂层。

[0041] 为了便于处理重量与成本并使重量与成本最小化，优选地，漆膜贴花的总厚度小于约130微米。在一个实施例中，漆膜贴花的总厚度为约100微米至约130微米厚。在另一个实施例中，漆膜贴花的总厚度为约50微米至约75微米厚。下面进一步详细描述漆膜贴花内的每个单独的和分离的层。

[0042] 载体层

[0043] 通过使用本文的“载体层”，应理解包括该载体层的聚合物膜在漆膜贴花中至少承载(即，支撑)粘合剂层和不同的有色层。尽管有色层和/或粘合剂层的厚度可以大于载体层的厚度，但是，载体层是提供具有所需特性的漆膜贴花的基本要素，无论这些特性是美学的、功能性的还是其它的。

[0044] 当组装本发明的漆膜贴花时，载体层在相邻的有色层上原位聚合。根据本发明的优选实施例，支撑至少一个其他层的无缺陷聚合物膜层用作载体层。在某些情况下，载体层也可以称为“基础层”、“支撑层”或类似的名称。通常，本发明的漆膜贴花的载体层在其包括多个层(即数量为“n”的单独层)时称为“中间层”。然而，根据本发明的其他实施例，本发明的漆膜贴花的载体层可以是单个膜层。当多个层形成载体层时，“n”个单独层中的每一个可以是相同或不同的化学物质。在一个示例性实施例中，“n”个单独层中的每一个具有基本相同的化学物质。

[0045] 根据应用，所述载体层可以是透明的或着色的。当载体层为透明的时，有色层通常设置在载体层和粘合剂层之间。当载体层为透明的时，有色层可替代地或者与另一有色层结合设置在载体层的外表面上。当载体层为着色的时，有色层通常设置在载体层的外表面。在该实施例中，载体层可以用使载体层充当反射背景的材料(例如，二氧化钛)浸渍，当将漆膜贴花应用到表面上时使上覆的有色层显出颜色。

[0046] 根据本发明的一个优选方面，用于本发明的漆膜贴花的载体层为基于聚氨酯的。为简单起见，本文所用的术语“聚氨酯”包括含有尿烷(也称为氨基甲酸酯)键、脲键或其组合(即，在聚(氨酯-脲)的情况下)的聚合物。因此，聚氨酯基载体层至少包含尿烷键、脲键或其组合。此外，聚氨酯基载体层是基于这样的聚合物：其中聚合物主链具有在聚合过程中原位形成的至少40％，优选至少60％，更优选至少80％的尿烷和/或重复的脲键。

[0047] 根据本发明的方法通过使组分反应来制备聚氨酯基载体层，所述组分包括至少一种异氰酸酯反应性(例如，羟基官能化的，例如多元醇)组分和至少一种异氰酸酯官能化的(例如，多异氰酸酯)组分。例如，专利号为8,828,303、标题为“Methods for Polymerizing Films In-SituUsing a Radiation Source”的美国专利中描述了可用于根据本发明的方法形成聚氨酯基载体层的示例性可聚合组合物的组分，该专利通过引用全文并入本文。在优选的实施例中，根据本发明的该方面的可聚合组合物包含脂肪族组分，更优选基本上由脂肪族组分组成。

[0048] 在示例性实施例中，使用选自紫外辐射、热辐射和电子束辐射中的至少一种辐射源来引发可聚合组合物的聚合。本发明的方法可以使用连续处理或分批处理。例如，在本发明的一个实施例中，可以使用相对低能量的紫外线辐射(例如，具有小于约100mW/cm^2的能量)进行聚氨酯基载体层的连续处理，例如基于网的原位聚合。作为另一个实例，在本发明的另一个实施例中，可以使用分批处理，例如将可紫外线固化的组合物涂覆到分离的基底上并照射该基底以原位形成聚氨酯基载体层。

[0049] 根据本发明方法的一个优选方面，用于形成载体层的可聚合组合物基本上不含溶剂。然而，与基本上不含溶剂的热熔体系不同，根据本发明优选方面的可聚合组合物在应用到上面聚合有该可聚合组合物的基底上时在室温下是液体。除了与基于溶剂的处理相关的例如环境和安全问题之外，基于溶剂的处理通常需要使用升高的温度来有效地从聚合的组合物中去除过量的溶剂。因此，优选载体层基本上不含未反应的溶剂。相应地，优选形成载体层的可聚合组合物基本上不含溶剂。根据这些优选实施例，促进了可持续漆技术。

[0050] 任何合适的添加剂都可以存在于载体层中。基于预期的应用来选择本领域技术人员已知的其他添加剂。本领域技术人员能够轻易确定用于所需效果的这些添加剂的量。当载体层为着色的时，令人惊讶地发现，为赋予载体层相同的颜色需要的颜料负载量比需要添加到充当载体层的常规形成的聚合物膜中的颜料的量低。因此，根据本发明，由于添加颜料而对载体层的延展性或其他性质产生的任何不利影响都得以最小化。根据本发明的一个方面，本领域普通技术人员理解所得的载体层本质上是弹性的。为了在由多种反应性组分聚合的聚氨酯基或其它类似聚合物膜中获得这些益处，优选将颜色加入到混合和反应的多种组分中的至少两种组分中。因此，在处理效率上得到好处。

[0051] 根据本发明的一个实施例，载体层的厚度为约5微米至约1,250微米。根据进一步的实施例，载体层的厚度为约8微米至约260微米。其中数量为“n”的单独的膜层中的每个膜层可以为薄至约5微米并且厚达约50微米，较厚的层的存在特别用于例如弹道应用。然而，为了赋予更大的可恢复性，根据本发明的一个方面，使用厚度为约220微米或更小的载体层。根据进一步的方面，载体层的厚度为约180微米或更小。例如，载体层的厚度可以为约120微米至约180微米。通过使用较薄的载体层不仅增强了载体层的可恢复性，并由此增强了整个漆膜贴花的可恢复性，这种方式降低了漆膜贴花的总成本。

[0052] 与包括常规形成的载体层(即，该常规形成通常涉及挤出和由已经聚合的组合物形成膜的其它方法，其中用于形成膜的材料的聚合在由该材料形成膜之前基本完成)的常规漆膜贴花相比，本发明的漆膜贴花不依赖于这样的层作为载体层，结果是除了由此赋予的处理效率之外还意想不到地改善了一种或多种所需特性。例如，可以使与挤出膜的尺寸不稳定性相关的问题-例如专利号为5,985,079的美国专利中描述的问题最小化。

[0053] 根据本发明的一个方面，本发明的漆膜贴花中的改进的聚氨酯基载体层是原位聚合的。例如，专利号为8,828,303的美国专利和公开号为US-2011-0137006-A1的美国专利公开描述了通过这种原位聚合形成的方法和膜，这两篇文献均通过引用并入本文。令人惊奇的是，发现使用原位聚合的载体层除了由此赋予的处理效率外，还促进改善所需的物理特性。

[0054] 与通常的挤出型常规载体层不同，本发明的原位聚合的载体层本质上一般不是热塑性的。然而，本发明的原位聚合的载体层看起来并且使人感觉与传统的挤出型载体层非常相似。然而，改进的聚合物结构为本发明的原位聚合的载体层提供了一些显著不同的特性，包括尺寸稳定性。

[0055] 另一个显著不同的特性是耐溶剂性。本发明优选的原位聚合的载体层的耐溶剂性接近与常规交联(即热固性)材料相关的耐溶剂性。对于热塑性材料典型的是，挤出型材料一般在浸渍于溶剂(例如四氢呋喃)中时完全溶解，而本发明的原位聚合材料在浸渍于相同溶剂时仅表现出轻微溶胀。

[0056] 另一个显著不同的特性是储能模量。对于热塑性材料典型的是，挤出型材料一般表现为储能模量随着温度升高而连续下降。然而，本发明优选的原位聚合的载体层的储能模量显著不同，因为它表现出橡胶状平台区，这是与轻度交联的弹性体一致的特征。在一个实施例中，优选的原位聚合的聚氨酯基载体层的储能模量比常规挤出温度下的热塑性聚氨酯的储能模量高约两个数量级。

[0057] 根据本发明的另一方面，当根据下面描述的损耗因子测试方法作为独立的膜进行测试时，本发明的漆膜贴花中的改进的聚氨酯基载体层的峰值损耗因子为至少约0.5，至少约0.8，或甚至至少约1.2。

[0058] 如图1所示，根据下面描述的损耗因子测试方法测得的挤出型(即常规形成的)聚氨酯载体层膜的峰值损耗因子(即，如标记为A、B和C的数据曲线所示，A、B和C表示从Argotec，LLC(格林菲尔德，马萨诸塞州(Greenfield，MA))通过商业途径获得的、商品名称分别为ARGOTEC 49510、ARGOTEC 49510-60DV和ARGOTEC 46510的挤出型聚氨酯基载体层)显著低于根据本发明的聚氨酯载体层的峰值损耗因子，根据本发明的聚氨酯载体层的峰值损耗因子大于0.5(即由标记为1和2的数据曲线所示)。还如图1所示，对挤出型聚氨酯载体膜测得的峰值损耗因子在约25℃出现，而对本发明的漆膜贴花中用作载体层的聚氨酯基膜测得的峰值损耗因子大约在至少约35℃的温度出现。

[0059] 另外，对本发明的漆膜贴花中用作载体层的聚氨酯基膜测得的半高损耗因子(该损耗因子是峰值损耗因子值的一半，每条曲线有两个)在低于约40℃(在一些实施例中低于约30℃，甚至在一些实施例中低于约20℃)的温度跨度内出现，相反，挤出型聚氨酯基聚合物膜的半高损耗因子在大于约40℃(甚至在示例性实施例中大于约45℃)的温度跨度内出现。对于图1中标记为A和B的数据曲线，在53℃测得半高损耗因子。对于图1中标记为C的数据曲线，在49℃测得半高损耗因子。对于图1中标记为1的数据曲线，在18℃测得半高损耗因子。对于图1中标记为2的数据曲线，在22℃测得半高损耗因子。

[0060] 如图2所示，根据下面描述的储存模量测试方法，相比用作本发明的漆膜贴花中的载体层的聚氨酯基聚合物膜，挤出型(即常规形成的)聚氨酯膜测得的储存模量(即，如标记为A、B和C的数据曲线所示)在相对较低温度下降低到特定值。

[0061] 如上所述，优选地，本发明的漆贴花中的载体层是无缺陷的。如本文所用，“缺陷”应理解为视觉缺瑕疵，例如凝胶颗粒、模头线或规线。如本文所用，“无缺陷”是指具有不超过表1中所示的最大可允许缺陷的聚合物膜，如按照最大缺陷直径所述。

[0062] 表1

[0063]

缺陷直径（mm）	每平方英寸（平方厘米）样本[样本尺寸]的最大允许缺陷
0.1-0.6	无
0.7-1.4	每 25（160）[5 英寸 x5 英寸（12.7 厘米×12.7 厘米）样本 10]
1.5-2.9	每 25（160）[5 英寸 x5 英寸（12.7 厘米×12.7 厘米）样本 3]
3.0-5.0	每 600（3,870）[12 英寸 x50 英寸（30.5 厘米×127 厘米）样本 1]

[0064] 优选地，当通过人肉眼观察时，在聚合物膜内没有可检测到的缺陷。更优选地，当以高达约50x的放大倍数观察时，在聚合物膜内没有可检测到缺陷。

[0065] 有利地，在优选的实施例中，由于在常规反应器中不形成用作载体层的聚合物膜，所以不能形成常规的p-凝胶。同样，在优选的实施例中，由于使用常规挤出机不会形成聚合物膜，所以不能形成常规的e-凝胶。一旦聚合，用作本发明的漆膜贴花中的载体层的优选的聚合物膜从未经历过热塑性变形，从未经过挤出机，并且从未在常规挤出温度下经历过热漂移。此外，鉴于优选的聚合物薄膜不是使用常规挤出机形成的，加工助剂-例如润滑和防粘连添加剂-已知有助于形成凝胶且是常规需要，而当组装根据本发明的漆膜贴花时，在该种形成方法中并不需要使用该加工助剂，且优选从形成聚合物膜的方法排除该加工助剂。所得到的聚合物膜是无缺陷的，并且聚合物膜作为其中的一部分的漆膜贴花的缺陷减少。

[0066] 有色层

[0067] 尽管可以在本发明的漆膜贴花中使用多于一个有色层，但是为了简单起见，仅结合一个这样的层进行以下描述。应认识到，如果使用多个有色层，则每个有色层可以是相同的或不同的。

[0068] 有色层包含任何合适的材料，并且当将漆膜贴花应用到表面上时，有色层提供所需的美感。有色层可以是连续或不连续的层。注意，有色层可以基本上由图形、图案等组成，这使得该层是不连续层和/或非平面层。

[0069] 有色层包含至少一种颜色诱导组分。在其最广泛的意义上，颜色诱导组分包括仅影响有色层的不透明度的组分，仅影响有色层的光谱颜色的组分，以及仅影响有色层的色彩、色度或色调的组分。在那些组分影响不透明度的情况下，可获得不透明的有色层，因此可获得不透明的漆膜贴花。在组分影响色彩、色度或色调的情况下，要理解色彩是颜色与白色的混合，白色增加了亮度。色度是颜色与黑色的混合，黑色降低了亮度。色调通过颜色与灰色的混合，或通过染色和渐变而产生。将颜色与任何中性色(包括黑色、灰色和白色)混合降低了彩度或色度，同时色相保持不变。

[0070] 可用于本发明的颜色诱导组分包括，例如，本领域普通技术人员通常称为颜料、漆、染色剂、金属薄片和染料的组分。颜料是示例性的颜色诱导组分。在示例性实施例中，有

色层包含墨水。可以使用任何合适的商购墨水。合适墨水的非限制性例子包括着色的丙烯酸墨水(包括着色的快干丙烯酸墨水)、着色的尿烷墨水、环氧墨水和尿烷搪瓷涂料,例如由加利福尼亚州格伦代尔(Glendale,CA)的PRC Desoto International,Inc.以商品名DESOTHANE HS出售的涂料。

[0071] 任何合适的添加剂可非必要地包含在有色层中。例如,稳定剂(例如,抗氧化剂、热稳定剂和UV稳定剂)、交联剂(例如铝或三聚氰胺交联剂)、腐蚀抑制剂、增塑剂、光交联剂、另外的着色剂、填料和本领域技术人员已知的其它常规添加剂可以结合到有色层中。如果需要,粘合促进剂可以包含在有色层中。然而,在优选的实施例中,选择包含有色层的材料以与漆膜贴花中的相邻层(包括载体层)化学相容。此外,由于载体层在相邻的有色层上原位聚合的事实,层之间的粘连得以增强。尽管并非意在受理论束缚,但据信在载体层和其上原位聚合有载体层的有色层之间产生层间缠结或交联。因此,根据本发明的优选实施例,不需要粘合促进剂。

[0072] 优选地,有色层基本上不含可能倾向于迁移到漆膜贴花的外表面或其中的界面的组分,其中这些组分可促进层间分层或以其他方式不利地影响漆膜贴花中与相邻的表面或层的粘合。有色层还优选地耐受在漆膜贴花使用期间有色层可能暴露的化学品。例如,优选地,有色层耐水和液压流体(例如,由密苏里州圣路易斯(St.Louis,MO)的TBM,Inc.以商品名SKYDROL出售的液压流体)的降解,特别是当漆膜贴花应用到表面上之后有色层包括漆膜贴花的外层时。

[0073] 可以根据任何合适的方法形成有色层。在一个实施例中,有色层由聚合的组合物以溶液浇铸而成。例如,有色层可以由有机溶剂溶液浇铸而成。作为另一个例子,有色层可以由水溶液浇铸而成。

[0074] 在又一个实施例中,有色层是原位聚合的。如上所述,专利号为8,828,303的美国专利和公开号为US-2011-0137006-A1的美国专利公开描述了通过这种原位聚合形成的方法和膜。该实施例的一个优选方面是有色层由无溶剂的可聚合组合物(在室温下呈纯净形式的液体)在网上聚合(on-web polymerization)。

[0075] 在优选的实施例中,有色层是反应性聚合物膜。“反应性”应理解为聚合物膜包含化学功能,使得在其上聚合的载体层能够在两个相邻层之间的界面处与有色层形成共价键。根据该实施例的一个方面,反应性聚合物膜包含能够与形成载体层的可聚合组合物中的例如异氰酸酯官能团反应的羟基官能团。

[0076] 有色层包括任何合适的厚度。根据本发明的一个实施例,有色层的厚度为约5微米至约1,250微米。根据进一步的实施例,有色层的厚度为约8微米至约260微米。在又一实施例中,有色层的厚度为约12微米至约125微米。在又一进一步的实施例中,有色层的厚度为约25微米至约75微米。在另一进一步的实施例中,有色层的厚度为约8微米至约25微米。例如,只要当将漆膜贴花应用到表面上时,漆膜贴花的颜色足够从外部可见,有色层的厚度就可以显著变化而不脱离本发明的精神和范围。虽然通过使用较薄的有色层增强了整个漆膜贴花的柔韧性,但是也可以以这种方式降低漆膜贴花的总成本。

[0077] 非必要的粘合剂层

[0078] 当存在粘合剂层时,粘合剂层定位成与层压体相邻并位于层压体的主平面侧上,与存在任何非必要的顶涂料层的主平面侧相对,所述层压体包括至少一个载体层和至少一

个有色层。任何合适的粘合剂可用于根据本发明的粘合剂层。在优选的实施例中，粘合剂层包含压敏粘合剂。

[0079] 虽然任何合适的化学物质可用于粘合剂层中的基础聚合物，但优选(甲基)丙烯酸酯-即丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯-化学物质。然而，本领域技术人员知晓其他合适的化学物质，包括例如基于合成和天然橡胶、聚丁二烯及其共聚物，聚异戊二烯及其共聚物和硅氧烷(例如聚二甲基硅氧烷和聚甲基苯基硅氧烷)的化学物质。任何合适的添加剂可与粘合剂层中的基础聚合物共同存在。

[0080] 特别地，基于本领域技术人员已知的2-乙基己基丙烯酸酯、乙酸乙烯酯和丙烯酸单体聚合的粘合剂被发现可用于本发明的一个实施例中。粘合剂可以交联，例如，使用常规的铝或三聚氰胺交联剂。

[0081] 在一个实施例中，粘合剂层的厚度为约5微米至约150微米。在一个进一步的实施例中，粘合剂层的厚度为约10微米至约100微米。在又一个进一步的实施例中，粘合剂层的厚度为约30微米至约100微米。然而，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，粘合剂层的厚度可以显著变化。

[0082] 在将粘合剂层应用到表面上之前，可以使用例如常规的离型衬里来保护粘合剂层。这样，薄片可以易于以卷或其他形式储存和运输直到其应用。

[0083] 非必要的顶涂料层

[0084] 通常，与本发明的漆膜贴花中的任何粘合剂层相对的、在载体层和有色层层压体的主要平面侧上的任何向外暴露的非粘合剂层被称为“顶涂料层”。与其名称一致，当将漆膜贴花应用到制品上时，非必要存在的顶涂料层是漆膜贴花中向外暴露的外层。任何合适的材料类型可用于本发明的漆膜贴花中的顶涂料层。例如，顶涂料层可包含作为基础聚合物的聚碳酸酯、聚氟乙烯、聚(甲基)丙烯酸酯(例如，聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯)、聚氨酯、其改性(例如，杂化)聚合物或其组合。参见专利号为4,476,293的美国专利对可用于本发明顶涂料层的示例性聚碳酸酯基聚氨酯的描述。还参见公开号为US-2008-0286576-A1的美国专利公开对另外的示例性顶涂料层的描述，该专利公开通过引用并入本文。

[0085] 在一个实施例中，在将漆膜贴花粘合到下垫面之后，在漆膜贴花上应用(例如，通过喷涂该顶涂料层或以顶涂料层涂漆)顶涂料层。优选地，在该实施例中，应用顶涂料层使得当贴花粘合到表面上以供使用时，没有漆膜贴花暴露于环境中。此外，当多于一个漆膜贴花与其它结合用于表面上时，顶涂料层优选覆盖并保护相邻漆膜贴花之间的接缝免于暴露于环境中。

[0086] 在另一个实施例中，顶涂料层是包含在漆膜贴花内的层之一。例如，根据本发明的多级漆包括载体层(或多个载体层，如果需要)与至少一个有色层的组合，该组合在一侧侧接至少一个粘合剂层(即前述层的组合类似于常规漆体系中的底涂料)，并且在另一侧侧接至少一个顶涂料层(即，类似于常规漆体系中的透明涂料)。根据该示例性实施例的两级漆具有一个顶涂料层。根据该示例性实施例的三级漆具有两个相邻但不同的顶涂料层。

[0087] 顶涂料层可包含任何合适的化学物质。通常，顶涂料层提供一种或多种特性，所述一种或多种特性包括以下：环境抗性、耐化学性、耐磨性、耐刮擦性、光学透明性和其它通常所需的特性。虽然当将漆膜贴花应用到制品上时以任何其他方式向外暴露的载体层或有色层可以提供所需的特性，使得对顶涂料层的需求没有意义，然而，特别地，当情况不是这样

时，顶涂料层的存在是有益的。根据一个示例性实施例，顶涂料层包括具有以下特性的材料：不变黄、保光性(例如，使光泽保持在约80至约90光泽单位的级别)和延展性。

[0088] 在一个示例性实施例中，所述顶涂料层包含聚氨酯基材料。许多合适的顶涂料是可商购的，包括例如由加利福尼亚州格伦代尔(Glendale，CA)的PRC Desoto International，Inc.以商品名DESOTHANE HS(例如，DESOTHANE HS BAC 900(CA8000/B900A或CA8000/B900B))出售的聚氨酯涂料或由伊利诺斯州沃基根(Waukegan，IL)的Akzo-Nobel Aerospace Coatings以商品名ECLIPSE出售的聚氨酯涂料(例如，ECLIPSE BAC 900)。

[0089] 优选地，选择顶涂料层的化学物质以促进其与漆膜贴花的下垫层粘合。根据该实施例的一个方面，漆膜贴花的下垫层的表面张力在上覆的顶涂料层的表面张力的约5达因/厘米内。根据该实施例的另一个方面，顶涂料层包含过量的异氰酸酯官能部分，该异氰酸酯官能部分与漆膜贴花的下垫层(过量异氰酸酯反应性部应用在该下垫层上)中的过量异氰酸酯反应性部分反应。根据本发明的这个方面，在顶涂料层和漆膜贴花的下垫层之间形成共价键。这种共价键通常比其他类型的键(例如，依赖于范德华力的键，例如通常与压敏粘合剂的使用相关的键)更稳健，因此是优选的。

[0090] 优选地，为了使漆膜贴花的保光性、土壤阻力和其它所需的性能特性最大化，顶涂料层具有相对高的分子量。也就是说，虽然根据本发明的一些实施例可以通过挤出形成顶涂料层，但是顶涂料层优选具有足够的分子量，使得其挤出不切实际(即，如果是聚氨酯，则聚氨酯不被本领域普通技术人员认为是挤出级聚氨酯)。在一个优选的实施例中，除了本发明的载体层之外，顶涂料层也是原位聚合的。

[0091] 在一个实施例中，当存在顶涂料层时，顶涂料层的厚度为约1微米至约28微米。在一个进一步的实施例中，顶涂料层的厚度为约5微米至约20微米。在又一个进一步的实施例中，顶涂料层的厚度为约5微米至约15微米。在另一个进一步的实施例中，顶涂料层的厚度为约5微米至约12微米。在另一个进一步的实施例中，顶涂料层的厚度为约5微米至约7微米。然而，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，顶涂料层的厚度可以显著变化。

[0092] 为了保护顶涂料层，当存在顶涂料层时，可以使用聚合物衬里(例如，透明聚酯衬里)等，并在将漆膜贴花应用到基底之前或之后将该聚合物衬里去除。

[0093] 漆膜贴花的形成

[0094] 根据本领域技术人员的知识，形成漆膜贴花的每个单独层并将其组装成多层漆膜贴花。然而，在形成载体层时，载体层在有色层上原位形成，产生载体层与所支撑的有色层的层压体，该时间之后可以在层压体的一个主表面上形成漆膜贴花的非必要的粘合剂层和/或非必要的顶涂料层。

[0095] 为了制备粘合剂层，可以使用任何合适的方法。例如，作为在载体层上直接(例如，原位)形成粘合剂层的替代方案，根据一个实施例并且如本领域技术人员已知的，可以将所需厚度的粘合剂膜浇铸到离型膜上。然后，在该实施例中，可以将支撑在离型膜上的粘合剂膜与载体层组装，并且在将漆膜贴花粘附到制品表面之前除去离型膜。

[0096] 虽然在组装方法和顺序方面没有另外限制，但至少载体层是原位聚合的。根据该实施例的进一步的方面，在组装成漆膜贴花之前制备漆膜贴花的其他单独层中的每一层。如本领域技术人员已知，可以使用任何合适的方法来形成其他单独层中的每一层。

[0097] 为了制备非必要的顶涂料层，可以使用任何合适的方法。例如，根据一个实施例并

且如本领域技术人员已知的，可以将包含具有所需厚度的顶涂料层的膜浇铸到光滑膜(例如聚酯膜)上以形成所支撑的顶涂料层。在一个实施例中，所支撑的顶涂料层接着组装到包括至少一个载体层和至少一个有色层的层压体向外暴露的侧面上-即，与上面组装有任何非必要的粘合剂层的主表面相对的层压体的主表面。用于形成顶涂料层的光滑膜可保留在组件中，直到将漆膜贴花应用到制品表面上，以在薄片的运输和储存期间提供额外的保护。根据该实施例，可以使用任何合适的方法来组装顶涂料层与层压体。根据另一个实施例，根据常规方法通过将顶涂料层直接涂覆到层压体上来形成顶涂料层。

[0098] 虽然上述处理需要形成单独层然后将这些层粘合在一起以形成漆膜贴花，但是根据本发明的另一个实施例，一些漆膜贴花层可以同时形成，例如，通过以可聚合组合物的液体形式开始可聚合组合物的共挤出，该步骤通常在低于约40℃的温度下进行-例如，在一个实施例中在约室温下进行。除了载体层之外，载体层以外的层可以原位聚合成膜形式，例如专利号为8,828,303的美国专利和公开号为US-2011-0137006-A1的美国专利公开中所述。无论使用何种方法，该处理可以是连续处理或分批处理。

[0099] 漆膜贴花用途

[0100] 本发明的漆膜贴花可用于例如运输、建筑和体育用品行业的一系列室内和室外应用。漆膜贴花可以有利地应用到任何需要漆的制品的表面的至少一部分上。除了许多其他应用，这些制品还包括例如机动车辆(例如，汽车和飞机)和非机动车辆(例如，传统自行车)。应用了漆膜贴花的表面可以以其他方式涂漆或不涂漆。

[0101] 尽管本发明的漆膜贴花在应用到下垫基底上时可具有向外暴露的带纹理的表面，但本发明的漆膜贴花优选具有光滑表面和整体上基本均匀的厚度，以便使它们为表面提供所需美学特性的能力最大化。

[0102] 使用过程中，将漆膜贴花应用到表面上，优选以符合表面形状这样的方式。特别是当涂薄膜贴花应用于非平面表面时，可恢复性是重要且优选的。如果漆膜贴花不能很好地恢复，那么当贴花被拉得太远时就可能出现微裂纹。在该情况下可能需要浮雕切削(relief cut)，以便将这种漆膜贴花应用于基底，特别是具有带凸面和凹面特征的复杂表面的基底。然而，根据本发明的优选实施例，当将本发明的漆膜贴花应用于复杂表面时，不需要浮雕切削。这种漆膜贴花因其可恢复性而可轻易适应。

[0103] 基于本领域技术人员的知识，本发明的漆膜贴花可以轻易地且顺利地应用于制品的表面。粘合剂层(如果存在)一般在去除其上面存在的任何离型衬里以暴露粘合剂之后粘合到应用有漆膜贴花的表面。当使用压敏粘合剂层时，漆膜贴花可以在牢固地粘合到表面之前更顺利地重新定位。

[0104] 实施例

[0105] 示例性测试方法

[0106] 结合以下测试方法描述了本发明的示例性实施例和应用。

[0107] 损耗因子测试方法

[0108] 使用可从TA Instruments(特拉华州纽卡斯尔)获得的商品名为TA Instruments DMA Q800的动态机械分析仪以张力模式进行该测试。使用长度为5-12mm、宽度为4-8mm以及厚度为0.02-0.2mm的标称样品尺寸。使用1Hz的频率、0.3％的应变和3℃/分钟的升温速率来测量值以确定样品的损耗因子。

[0109] 储能模量测试方法

[0110] 使用TA Instruments(特拉华州纽卡斯尔)的商品名为TA Instruments DMA Q800的动态机械分析仪以张力模式进行该测试。使用长度为5-12mm、宽度为4-8mm以及厚度为0.02-0.2mm的标称样品尺寸。使用1Hz的频率,0.3%的张力和3℃/分钟的升温速率来测量值以确定样品的储能模量。

[0111] 耐溶剂性测试方法

[0112] 将每种材料的小圆盘(直径25mm×0.16mm厚)浸入单独的罐中,每个罐中含有16mL四氢呋喃(THF)。5分钟后评估每个实施例中的圆盘的溶解和/或溶胀。为了评估每个样品,如果圆盘不再是完整的,则使罐中的内容物通过200目不锈钢过滤器。如果在筛网上没有截留固体或凝胶残留物,则证实圆盘材料已完全溶解并且不是简单地破碎成细小碎片。如果圆盘在5分钟时仍然是完整的,则使圆盘保持浸渍在THF中总共6小时。在总共浸渍6小时后,仍将圆盘从罐中移出并立即测量其直径。此后,使圆盘风干。大约二十四小时后,再次测量圆盘的直径。

[0113] 比较实施例C1

[0114] 根据上述耐溶剂性测试方法评估从Argotec,LLC(格林菲尔德,马萨诸塞州(Greenfield,MA))商购的ARGOTEC 49510热塑性聚氨酯膜圆盘。五分钟后,圆盘不再是完整的,证实已完全溶解。

[0115] 比较实施例C2

[0116] 根据上述耐溶剂性测试方法评估从Argotec,LLC(格林菲尔德,马萨诸塞州(Greenfield,MA))商购的ARGOTEC 46510热塑性聚氨酯膜圆盘。五分钟后,圆盘不再是完整的,证实已完全溶解。

[0117] 实施例1

[0118] 根据上述耐溶剂性测试方法评估根据以下示例性制剂(参见表2和5)制备的膜3的圆盘。浸泡6小时后,测得圆盘的直径为其原始尺寸的160%。风干后,圆盘恢复到其原始的25毫米直径,证实了THF的蒸发。

[0119] 示例性制剂

[0120] 可根据专利号为8,828,303的美国专利中描述的方法并使用下面描述的每个层的组分,制备无缺陷的聚合物膜和包含该聚合物膜的漆膜贴花。

[0121] 组分

[0122] 表2

[0123]

组分	商品来源	说明
高分子量多元醇	俄亥俄州哥伦布市（Columbus，Ohio）的 entrochem, inc.，商品名 ECA-457	数均分子量大于 2,000 的聚醚多元醇
中分子量多元醇 A	俄亥俄州哥伦布市的 entrochem, inc.，商品名 ECA-456	数均分子量在 1,400 和 2,000 之间的聚醚多元醇
中分子量多元醇 B	俄亥俄州哥伦布市的 entrochem, inc.商品名 ECA-392	数均分子量在 1,400 和 2,000 之间的基于己内酯的多元醇
中分子量多元醇 C	俄亥俄州哥伦布市的 entrochem, inc.，商品名 ECA-495	数均分子量在 900 和 1,400 之间的聚醚多元醇
中分子量多元醇 D	俄亥俄州哥伦布市的 entrochem, inc.，商品名 ECA-464	数均分子量在 400 和 900 之间的聚醚多元醇

[0124]

低分子量多元醇	俄亥俄州哥伦布市的 entrochem, inc.，商品名 ECA-386	数均分子量小于 400 的链增长剂多元醇
催化剂	俄亥俄州哥伦布市的 entrochem, inc.，商品名 ECA-388	锡催化剂
UV 引发剂	俄亥俄州哥伦布市的 entrochem, inc.，商品名 ECA-576	光引发剂
UV 稳定剂	俄亥俄州哥伦布市的 entrochem, inc.，商品名 ECA-460	热和光稳定剂体系
异氰酸酯	俄亥俄州哥伦布市的 entrochem, inc.，商品名 ECA-387	脂肪族多异氰酸酯
粘合剂	俄亥俄州哥伦布市的 entrochem, inc.，商品名 ECA-153	丙烯酸压敏粘合剂

[0125] 载体层

[0126] 基于表2中所述的组分和表3-5中所示的比例量，形成用于本发明的漆膜贴花的三个不同的载体层。报告占所得的包括载体层的膜的总重量的重量百分比。表2中描述的组分在有色层(描述如下)上原位聚合。

[0127] 表3(膜1)

[0128]

重量%	组分
53.0319	高分子量多元醇

29.0160	中分子量多元醇A
0.5223	低分子量多元醇
0.0049	催化剂
0.9852	UV引发剂
0.4926	UV稳定剂
10.9471	异氰酸酯

[0129] 表4(膜2)

[0130]

重量%	组分
37.4221	中分子量多元醇 B
5.6133	中分子量多元醇 C
8.4200	低分子量多元醇
0.0049	催化剂
0.9852	UV 引发剂

[0131]

0.4926	UV 稳定剂
47.0620	异氰酸酯

[0132] 表5(膜3)

[0133]

重量%	组分
10.5903	中分子量多元醇B
22.5044	中分子量多元醇D
10.4844	低分子量多元醇
0.0049	催化剂
0.9852	UV引发剂
0.4926	UV稳定剂
54.9382	异氰酸酯

[0134] 有色层

[0135] 通过将购自俄亥俄州哥伦布市entrochem,inc.的商品名为ECA-518的溶剂型聚氨酯涂料与购自俄亥俄州哥伦布市entrochem,inc.的商品名为ECA-505的颜色浓缩物混合，形成有色层。涂覆共混物以使干燥厚度为约10微米至约100微米。

[0136] 顶涂料层

[0137] 用于本发明的漆膜贴花的丙烯酸基聚氨酯顶涂料层由脂肪族丙烯酸多元醇和脂肪族多异氰酸酯聚合物形成，这些组分在涂覆成约10微米的厚度后在载体层上原位聚合。

[0138] 粘合剂层

[0139] 用于本发明的漆膜贴花的粘合剂层基于表2中所述的粘合剂组分而形成，并位于与载体层上，与有色层相对。

[0140] 在不脱离由本发明的所附权利要求限定的精神和范围的情况下，本发明的各种修改和变化对于本领域技术人员是显而易见的。应当注意，以下任何方法权利要求中所述的步骤不一定需要按照它们的列举顺序执行。本领域普通技术人员将从它们的列举顺序认识到执行步骤的变化。

[0141] 本文所述的任何理论都可经受等待进一步测试和分析的变化。因此，发明人不打算受例如，为有助于与漆膜贴花和其中的各个层结合描述的物理性质的因素而提供的本文任何理论的束缚。

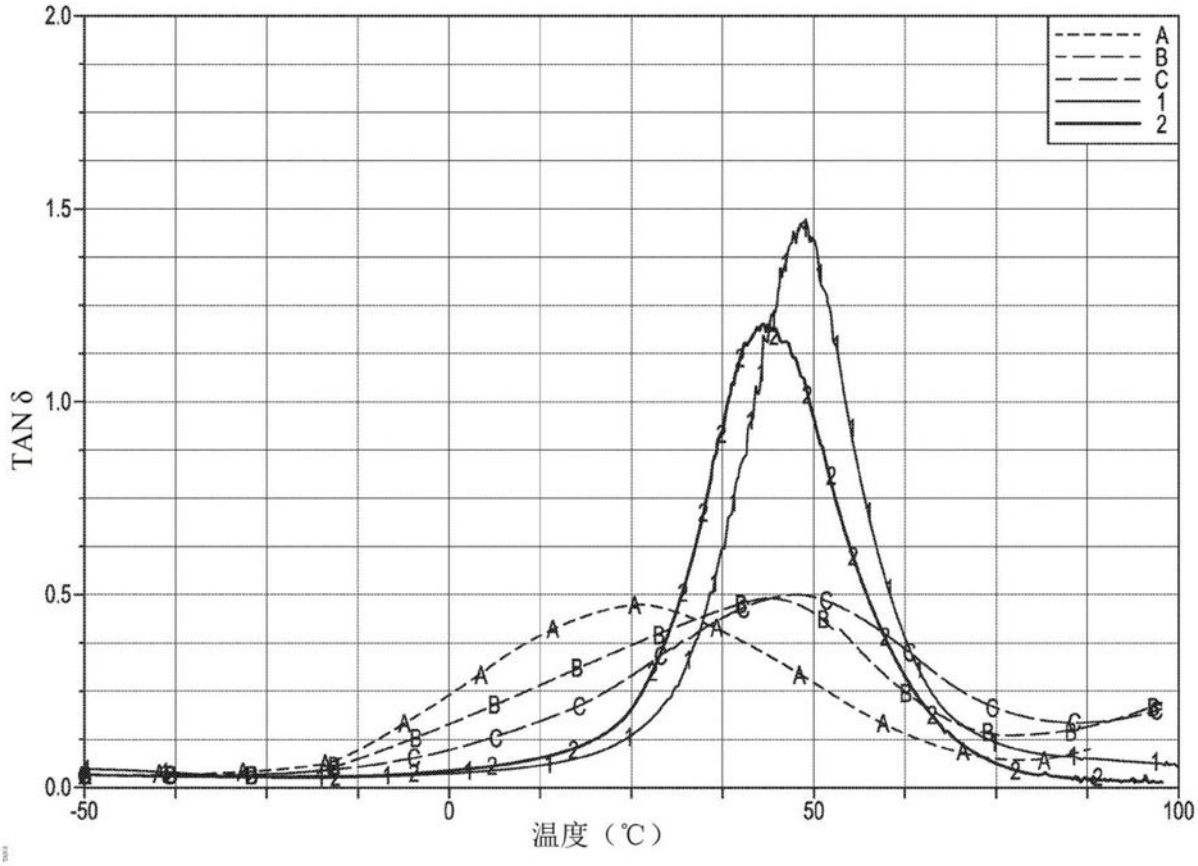


图1

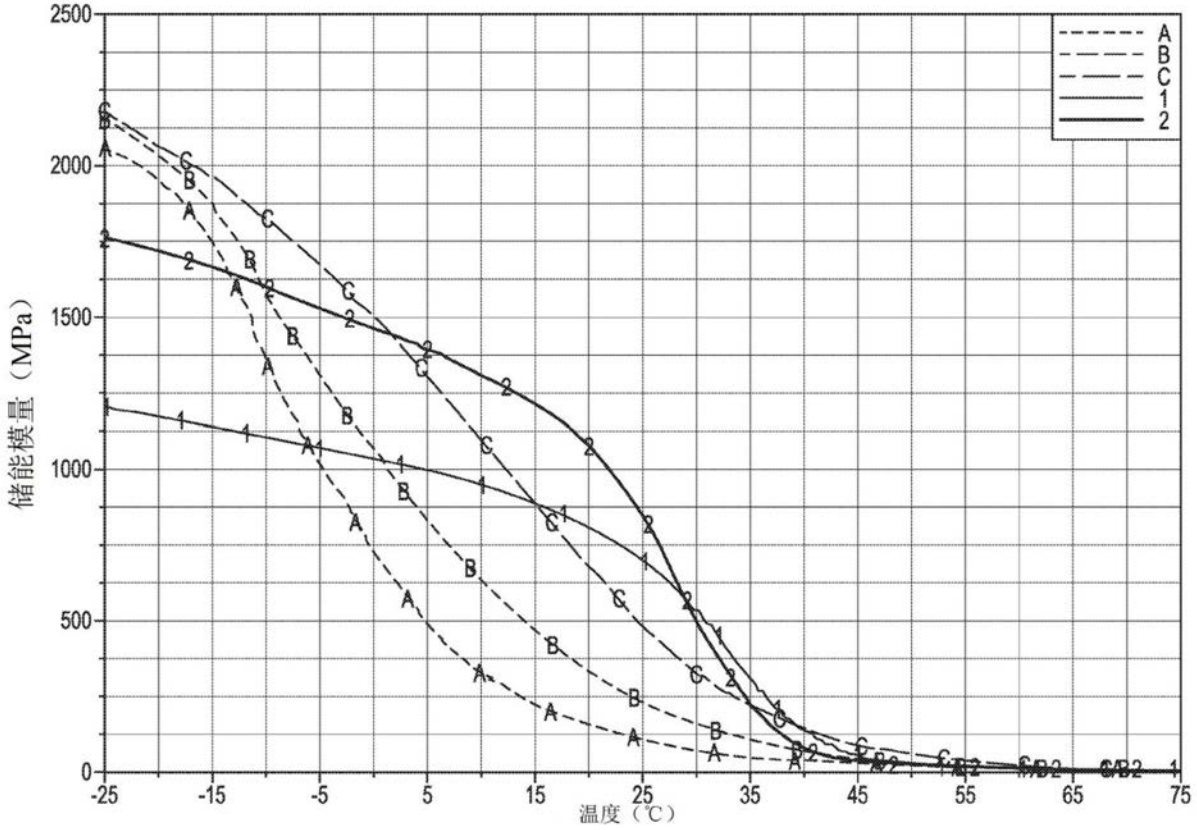

2500
2000
1500
1000
500
0
储能模量（MPa）
-25
-15
-5
5
15
25
35
45
55
65
75
温度（℃）
A
B
C
1
2

图2