I599480

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I599480 B**

(45)公告日： 中華民國 106 (2017) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：102114847 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 04 月 25 日

(51)Int. Cl.： ***B32B27/18 (2006.01)*** ***B32B27/30 (2006.01)***

(30)優先權：2012/04/27 德國 102012207100.8

(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：古南登 克勞德 GUENANTEN, CLAUDE (FR)；安德斯 麥克 ENDERS, MICHAEL (DE)；朵塞爾 盧卡斯 DOESSEL, LUKAS FRIEDRICH (DE)；波斯特 卡斯登 POSTERT, KARSTEN (DE)；史多科 多明尼克 STOERKLE, DOMINIC (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 2005/0085607A1 US 2008/0281023A1

US 2011/0171441A1

審查人員：林倢

申請專利範圍項數：26 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

共擠壓之衝擊性經修飾的ＰＭＭＡ箔

COEXTRUDED IMPACT-MODIFIED PMMA FOIL

(57)摘要

本發明關於新穎無光澤 PMMA 箔，其係用於施加在材料上作為提供抗風化作用之保護的箔及作為裝飾箔。特別是，本發明關於一種新穎之至少兩層 PMMA 箔，其特徵係在基板上具有特別良好黏著性。此處之外層展現無光澤，而此處之內層包含改善在基板上之黏著性的低分子量組分。

The present invention relates to novel matt PMMA foils for application on materials as foil providing protection from weathering effects and as decorative foil. In particular, the present invention relates to a novel, at least two-layer PMMA foil which features particularly good adhesion on the substrate. The outer layer here exhibits the mattness, and the inner layer here comprises a low-molecular-weight component which improves adhesion on the substrate.

公告本

發明摘要

※申請案號：102114847

B32B27/18(2006.01)
C08J7/04

※申請日：102年04月25日　　※IPC分類：

【發明名稱】(中文/英文)

共擠壓之衝擊性經修飾的 PMMA 箔

Coextruded impact-modified PMMA foil

【中文】

本發明關於新穎無光澤 PMMA 箔，其係用於施加在材料上作爲提供抗風化作用之保護的箔及作爲裝飾箔。特別是，本發明關於一種新穎之至少兩層 PMMA 箔，其特徵係在基板上具有特別良好黏著性。此處之外層展現無光澤，而此處之內層包含改善在基板上之黏著性的低分子量組分。

【英文】

The present invention relates to novel matt PMMA foils for application on materials as foil providing protection from weathering effects and as decorative foil. In particular, the present invention relates to a novel, at least two-layer PMMA foil which features particularly good adhesion on the substrate. The outer layer here exhibits the mattness, and the inner layer here comprises a low-molecular-weight component which improves adhesion on the substrate.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】(中文/英文)

共擠壓之衝擊性經修飾的 PMMA 箔

Coextruded impact-modified PMMA foil

【技術領域】

本發明關於新穎無光澤 PMMA 箔，其係用於施加在材料上作爲提供抗風化作用之保護的箔及作爲裝飾箔。特別是，本發明關於一種新穎之至少兩層 PMMA 箔，其特徵係在基板上具有特別良好黏著性。此處之外層展現無光澤，及此處之內層包含改善在基板上之黏著性的低分子量組分。

【先前技術】

一種保護材料免受機械應力及免受風化影響的成功方法係對該材料塗覆透明 PMMA 箔。該等箔具有平整且高光澤表面。現在有許多需要具有低反射率之無光澤表面的應用。熱塑性塑膠基板（特別是箔）的無光澤表面通常係藉由特別無光澤滾筒或橡膠化滾筒所製造。JP 90 28 239 以實例方法描述經由擠壓及使擠壓物通過壓紋滾筒系統製造由偏二氟乙烯樹脂及甲基丙烯酸酯樹脂所構成之具有無光澤表面之膜或薄片。然而以此方式製造之箔具有在例如在箔層壓期間藉由邊緣或在層壓製程期間藉由壓力所發生

之稍微拉伸時喪失其壓紋結構因此喪失其無光澤性的缺點（在這方面請參考 Winnacker/Küchler，1982 年，第 4 版，第 6 卷，第 471 頁，Carl Hanser Verlag Munich, Vienna）。

表面上之無光澤效果可另外由具有特定不勻混合相形態之聚合物混合物所產生，其中該不勻混合相形態隨意地藉由其他添加作用予以安定。例如 JP 89 234 427 中提及之無機顏料係尺寸安定性消光劑。此處，無光澤表面係於擠壓程序期間在聚酯膜上添加 $CaCO_3$ 或 $BaSO_4$ 與由丙烯酸系聚合物（諸如聚甲基丙烯酸甲酯）製成的微珠而製造。然而，由於該等無機顏料具有高折射率，該等膜之透明度因高度散射光損失而變得非常小。其他缺點係於膜擠壓程序期間，因該等無機顏料造成磨蝕而發生滾筒表面的磨損。

因此許多應用使用交聯聚合物粒子作爲產生無光澤效果的散射顏料。因此 JP 84 89 344 描述具有無光澤表面之抗風化保護膜，其係由氟化、乙烯系不飽和單體所製成之聚合物、以複數個階段製造之交聯（甲基）丙烯酸酯聚合物及消光劑的混合物所構成，該消光劑係由平均直徑爲 1 至 500 nm 之交聯粒子所構成。該等粒子之散射能力首先係根據其尺寸，且其次係根據粒子與基質之間的折射率差異。缺點係粒子與基質之間的不相容性，且此導致基質材料的機械性質相當程度受損。

EP 1 249 339 描述首先包含根據先前技術之消光劑

（其包括 OH 官能基之聚（甲基）丙烯酸酯類），及其次藉由適當滾筒而使表面結構化且另一側係平整的 PMMA 箔。

EP 1 380 403 描述非常類似之製造 PMMA 箔的方法，但此處該單面無光澤係經由不同滾筒溫度而非藉由不同滾筒表面製造。

然而，所有包含消光劑之箔展現出在諸如 PVC 之基板上的黏著性降低。在一般規則中，消光劑導致對應之黏著性降低。改善黏著性的第一種可能係使用黏著劑或表面施加黏著促進劑。然而，此具有施加程序中需要額外步驟的缺點。其他可能係將聚合物基質調配成較柔軟。然而，所得之膜於較高溫之處理期間亦膠黏，因此在從進料滾筒拉出期間產生問題。在顯著較高之層壓溫度下，層壓壓力迫使消光劑向下進入箔之模製組成物中，或層壓滾筒或壓紋滾筒之表面係複製於該複合物表面上。因此降低消光劑的效果。

PVC 對無光澤箔而言是特別重要的基板，原因係其可用以例如對窗用形材、門或正面元件提供裝飾效果，且可同時確保保護其免受風化。

EP 0 528 196 揭示包含交聯聚甲基丙烯酸酯粒子作爲消光劑之 PMMA 箔。雖然該等粒子比無機粒子更有助於在基板上之黏著性，但該系統仍然展現顯著不符需求的黏著性。

根據 WO 2006/043672，該問題係藉由對透明 PMMA

箔之一側塗覆具有無光澤效果的可流動塗覆材料。類似系統亦見 JP 2008-030353（公開案號）。此處，耐衝擊性 PMMA 箔係塗覆有由丙烯酸酯黏合劑與矽石粒子所構成之可流動塗覆材料。雖然面向基板之側因而不含消光劑，但該等系統具有具無光澤效果的薄塗層比基質包含消光劑之 PMMA 箔明顯地更容易磨蝕的缺點。此外，該等 PMMA 箔亦仍然缺乏對於某些基板（例如 PVC）的理想黏著性。

最後，US 2009/0252936 揭示由聚碳酸酯層及 PMMA 層所製成之透明共擠壓物，此外具備厚度爲 1 至 20 μm 之無光澤層。此處，再次，該無光澤層同樣以可流動塗覆材料之形式施加。該揭示未進一步教示如何可容易改善無光澤箔相對於基板之黏著性。關於此點，可注意的是聚碳酸酯類相對於許多基板的黏著性比 PMMA 更佳。

【發明內容】

目的

因此，有鑒於先前技術，本發明目的係提供可容易施加且無額外黏著層，同時展現在基板（例如 PVC）上之良好初始黏著性或良好長期黏著性的新穎 PMMA。

本發明特定目的係提供具有特別良好初始黏著性以及特別良好長期黏著性之新穎無光澤 PMMA 箔。

本發明其他目的係提供不只確保高固有抗風化性，對於易受到風化之物件確保適當保護以免受濕氣、風、日曬及特別 UV 輻射破壞的箔。

另一目的係該無光澤 PMMA 箔具有具備良好光學品質且長期安定之無光澤性。

未明確提及之其他目的可從以下描述以及本說明書之實例及申請專利範圍明顯看出。

目的之達成

該等目的係藉由具有至少兩層之新穎 PMMA 箔所獲致，該兩層分別包含 PMMA 基質材料。該 PMMA 箔之特別特徵在於該兩個層中之至少一者包含衝擊性修飾劑，且該內層除了該 PMMA 基質材料之外還包含 2.0 至 20 重量%之寡聚 PMMA，其重量平均莫耳質量爲 300 至 1500 g/mol。較佳係該內層之基質材料包含 5.0 至 18 重量%，特佳爲 10 至 12 重量%之寡聚 PMMA。此處之平均莫耳質量係利用 SEC 針對 PMMA 標準測量。

令人意外的是，已發現包含所述量之寡聚成分的對應箔提供內層在基板（例如 PVC）上之特別良好黏著性，及該黏著性特別持久且對該箔的其他機械或光學性質無任何負面影響。同樣令人意外的，已發現藉由內層中僅包含寡聚組分之兩層箔結構，可提供甚至在曝露於相對高溫下時，在外側上不變膠黏之箔，因此 a）容易處理，及 b）在施加於基板上之後具有與黏著性較差之先前技術箔一樣良好的表面性質。

本發明之 PMMA 箔的其他優點係，相較於先前技術，該箔之內側較容易印刷。

【實施方式】

在一較佳具體實例中，PMMA 箔包括在外層中包 0.5 至 20 重量%，較佳爲 2.0 至 18 重量%，且特佳爲 4.0 至 15 重量%之一或多種消光劑的箔。該消光劑特別包括 SiO_x 粒子、TiO_2 粒子、$BaSO_4$ 粒子或 $BaCO_3$ 粒子，或包括交聯聚合物粒子，或包括二或多種該等粒子之混合物。該等交聯聚合物粒子較佳爲交聯 PMMA 粒子或交聯聚矽氧粒子。特佳係該等消光劑包括交聯 PMMA 粒子。

用作消光劑之粒子的直徑通常爲 1 至 40 μm，較佳爲 1.5 至 20 μm，且特佳爲 2.0 至 6.0 μm。

在亦可與上述較佳具體實例結合之其他具體實例中，該內層包含 0.01 至 0.5 重量%，較佳爲 0.02 至 0.05 重量%之一或多種抗結塊劑。該內層中之抗結塊劑的作用係在處理期間（例如當從進料滾筒取下該箔時）容易與在該滾筒上的下一層分離。此導致更快速程序順序，及具有較少問題的處理。該抗結塊劑特別包括爲 0.5 μm 至 40 μm，較佳爲 1.5 至 20 μm，且特佳爲 2.0 至 6.0 μm 之 SiO_x 粒子、TiO_2 粒子、$BaSO_4$ 粒子或 $BaCO_3$ 粒子、交聯 PMMA 粒子或交聯聚矽氧粒子。較佳係使用氧化矽（SiO_x）之粒子作爲抗結塊劑。

根據本發明存在 PMMA 箔中之衝擊性修飾劑較佳包括核殼型粒子或核殼殼型粒子，其中至少一個殼係由聚（甲基）丙烯酸酯所製成。特佳爲具有軟核（即，玻璃轉

化溫度低於 0℃，較佳爲低於-10℃之核），且具有玻璃轉化溫度高於 20℃，較佳爲高於 70℃之殼的粒子。此處之軟相通常主要由烷基部分中具有 1 至 6 個碳原子之重複丙烯酸酯單元所構成，而此處之硬相通常主要由重複 MMA 單元所構成。衝擊性修飾劑之平均粒徑較佳爲 10 至 150 nm。在衝擊性修飾劑之實例中，粒徑係利用使用超離心法之測量方法測定。WO 2007/073952 提供 PMMA 基質材料之適用衝擊性修飾劑的更詳細描述。

內層及外層之衝擊性經修飾的聚（甲基）丙烯酸酯通常由 20 至 80 重量%，較佳爲 30 至 70 重量%之 PMMA 基質材料，及 20 至 80 重量%，較佳爲 30 至 70 重量%之衝擊性修飾劑所構成。該等資料未考慮消光劑、抗結塊劑及任何其他添加劑或染料。然而，該相對於 PMMA 基質材料之質量資料包含寡聚 PMMA。

衝擊性修飾劑不只可存在該 PMMA 箔之內層中，亦可存在外層中。在一特佳具體實例中，兩層中均存在衝擊性修飾劑，且此處可包括相同或者不同之衝擊性修飾劑。

本發明之 PMMA 箔係由所提及之衝擊性修飾劑及 PMMA 基質材料，以及可能的添加劑、消光劑及/或抗結塊劑所構成。此處之 PMMA 基質材料一詞並非一成不變地意指其僅由 PMMA 所構成，而是意指用於該製造方法之單體組成物包含 80 至 100 重量%的 MMA。用於聚合程序之單體組成物可另外包含 0 至 20 重量%之一或多種能與 MMA 自由基共聚的其他乙烯系不飽和單體。較佳係此

處包括丙烯酸烷酯。EP 1 963 415 提供適用基質材料之製造說明書及可使用之共聚單體列表。該等資料不只用於外層之基質材料，亦用於不代表寡聚組分之內層的 80 至 98 重量%之 PMMA 基質材料。

在特定具體實例中，外層包括可承受機械負荷之 PMMA 層。此意指該位置所使用之 PMMA 基質材料具有特別高莫耳質量。該特別高莫耳質量爲 100 000 至 200 000 g/mol，較佳爲 120 000 至 170 000 g/mol。

可應用於寡聚 PMMA 組分之組成物（其可以 2.0 至 20 重量%之濃度存在內層的 PMMA 基質材料中）的規定特別是與如前段所述之 PMMA 基質材料的非寡聚成分相同。寡聚組分之組成較佳係與內層之 PMMA 基質材料的非寡聚成分相同或至少非常類似。該寡聚 PMMA 組分可另外藉由整體聚合或溶液聚合，隨後去除該聚合物之溶劑或沉澱物（例如甲醇或二乙醚）來製造。熟悉本技術之人士容易進行該合成。爲了獲致 300 至 1500 g/mol 之適當低莫耳質量，在隨意地高溫（例如高於 100℃）下，使用適當高濃度之起始劑及隨意的濃度鏈轉移劑（鏈轉移試劑）。

通常用於製造寡聚 PMMA 組分之起始劑爲過氧化物及/或偶氮起始劑，較佳具有在低於 100℃（較佳係低於 80℃，特佳係低於 60℃）下之半衰期爲 1 小時的分解溫度。

此外，可使用鏈轉移劑以獲致 300 至 1500 g/mol 之低

莫耳質量。在鏈轉移劑工業用於該目的，及鏈轉移劑之特殊選擇對熟悉本技術人士而言應該簡單的情況下，等鏈轉移劑通常包括硫醇類。

較佳係在酮（諸如丙酮或甲基乙基酮）中、在乙酸酯（例如乙酸乙酯、乙酸丙酯或乙酸丁酯）中進行溶液聚合程序。上述溶劑具有在產業中已確立極適用於該目的且不增加毒性疑慮的優點。該等溶劑另外在該聚合程序之後可容易且完全移除。

在製造箔之前，將所得之寡聚 PMMA 組分與衝擊性修飾劑、用於內層之其他較高分子量 PMMA 基質材料及任何其他添加劑混合。此係在一個方法的獨立步驟中利用混合擠壓機或混合捏合機獲致，或在用於製造呈箔形式以製造層壓層或兩擠壓層之擠壓機或共擠壓機中直接獲致。在一個方法的兩個獨立步驟之情況中，兩個裝置（例如混合擠壓機及用於箔擠壓程序之擠壓機）亦可在生產線上彼此連接，以省略混合物的分離。

或者，寡聚 PMMA 組分亦可在原位與用於內層之 PMMA 基質材料一起製造。具有非常低分解溫度之第二起始劑可例如在 70 至 95 重量%之單體轉化之後以高濃度引入該聚合物混合物。或者或是此外，接近反應結束時反應器溫度可顯著升高，可隨意地添加鏈轉移劑或其他鏈轉移劑。該溫度升高可例如高於實際反應溫度超過 20℃，較佳係超過 30℃。該溫度升高首先加速該起始劑分解，因此提高起始劑的濃度。其次，較佳係發生鏈終止或與存在之鏈

轉移劑的反應。或者，亦可使用具有兩個具備不同反應條件（例如起始劑濃度及/或溫度）的獨立反應區，且在聚合程序結束時或之後可結合該等反應區的內容物之反應器。

本發明之箔的內層及/或外層可不只包含上述組分，亦可包含其他添加劑，例如染料（較佳爲用於透明著色之染料）、處理助劑或安定劑。UV 安定劑套組尤佳係存在該內層及/或外層中，特佳係存在該外層中。較佳係該安定劑套組係由 UV 吸收劑及 UV 安定劑所構成。此處之 UV 安定劑通常包括位阻胺（受阻胺光安定劑；HALS 化合物）。UV 吸收劑可包括二苯甲酮類、水楊酸酯類、桂皮酸酯類、草醯替苯胺類、苯并口号咁酮類、羥苯基苯并三唑類、三咁類、苯并三唑類或苯亞甲基丙二酸酯類，較佳包括三咁類及/或苯并三唑類，特佳包括三咁類與苯并三唑類之混合物。或者，亦可能 UV 吸收劑已藉由可聚合基團寡聚成該基質材料。EP 1 963 415 提供適用之化合物及其於 PMMA 箔及 PMMA 層中的較佳濃度。

本發明之 PMMA 箔的內層及外層之厚度較佳爲 4 至 200 μm，其中該內層之厚度爲 2 μm 至 100 μm，較佳爲 10 至 60 μm，且該外層之厚度爲 2 μm 至 100 μm，較佳爲 5 μm 至 50 μm。

本發明之 PMMA 箔可隨意地具有厚度爲 2 μm 至 100 μm，較佳爲 5 μm 至 50 μm 之第三層。此處，該隨意的第三層係在該外層上。較佳係該第三層係由耐刮 PMMA 所

構成、由 PVDF 所構成、由 PMMA 與 PVDF 之積層物或共擠壓物或彼等製成之摻合物所構成（爲簡便起見，下文將使用集合通用用語 PMMA/PVDF 層表示該後者層）。另一隨意的第四層可例如亦包括一層可流動塗覆材料、裝飾層或耐刮塗層。

本發明之箔可利用層壓製造，隨意地在內層或外層之間具有黏著層；利用澆鑄程序製造，或較佳利用共擠壓製造。

與本發明之 PMMA 箔一起的本發明之其他構成部分的用途係呈用於塗覆物件之方法的形式。該方法特徵在於本發明之箔係藉由層壓及/或黏著結合而固定結合於物件。該物件較佳包括由塑膠製成，特別是由 PVC 或 ABS 製成的物件。該物件可例如爲 PVC 窗用形材。然而，亦可能將本發明之 PMMA 箔層壓至金屬表面及/或具備黏著劑（例如 PU 黏著劑）的表面。該物件另外亦可包括其他箔，其上層壓或擠壓或共擠壓本發明之 PMMA 箔。

實施例

SEC 測量（亦稱爲 GPC 測量）係以 35℃之管柱烘箱使用 THE 作爲洗提液進行。其係以 PMMA 標準進行評估。該系統具有以下管柱組合：1 個 SDV LinL 10 µm 前置管柱（8 * 50 mm）、2 個 SDV LinL 10 µm 管柱（8 * 300 mm）、2 個 SDV 100Å 10 µm 管柱（8 * 300 mm）（均得自 PSS, Mainz）及 KF-800D Solvent-Peak 分離管柱

（8 * 100 mm）（Shodex）。使用 PSS Win GPC 軟體評估該等測量。

測量根據 DIN 67 530 之反光計值光澤。測量角度爲 60°。該測量係在 EUROPLEX PC 2339H 黑色無光澤基板上進行。

在以下潮濕條件下熱老化之後目視評估：令複合箔與潮濕布在 60℃與約 98%之相對濕度下接觸。在長達一年的老化期間，以分別爲一個月的間隔目視檢查黏著狀態。不良黏著造成層離。

快速剝離測試：市售鋁箔係平整置於鐵弗龍（Teflon）薄片上，其反射側朝上。然後將區測試之 PMMA 箔以內側放置於在該平整表面上，並以海綿使之平整。將第二鋁箔以反射側放置於該 PMMA 箔的外側上，並以海綿使之平整。放置鋁箔的方式使得分別存在長度爲至少 2 cm 之過量材料的橫條。最後，疊放金屬薄片，然後在平台式壓機中以 170℃與 70 巴之下加壓整個測試系統 1 分鐘。移除該鐵弗龍薄片與該金屬薄片，然後剝離鋁條，並分配從 1（黏著性非常小）至 5（黏著性強）之評估值。

沸騰測試：與該快速剝離測試類似，以 PVC 箔壓於 PMMA 箔係內側上，並以鋁箔壓於其內側上。在加壓程序之後移除該鋁箔。該 PVC-PMMA 複合箔在沸騰（100℃）或熱水（90℃）中老化 24 小時。若黏著性良好，則未檢查出任何目視可辨識差異，但若黏著性不良好，則觀察到

在該等層之間形成氣泡，且存在其他目視可辨識影響。

實施例 1：製造寡聚組分

將使用作爲溶劑之 60 g 之乙酸甲氧基丙酯（Dowanol PMA，得自 Dow Chemical）、24 g 之甲基丙烯酸甲酯（MMA）及 1 g 之 MA（丙烯酸甲酯）作爲 2 L 攪拌槽之初始進料，該攪拌槽具有葉式攪拌器、具有圖表記錄器之溫度計及附接恆溫器的可加熱油套管。3.0 g 之過氧化 2-乙基己酸第三丁酯（tert-butyl 2-ethylperhexanoate）及 7.0 g 之正 DDM（正十二基硫醇）添加至該混合物並在攪拌下加熱至 90℃。一旦觀察到放熱反應，則開始計量添加 446 g 之 MMA、19 g 之 MA 與 150 g 之正 DDM 的混合物，同時將油套管溫度升高至 110℃。此處之計量添加速率爲 2.3 g/min，爲時約 4.3 小時。一旦計量添加結束，於 350 分鐘期間，在攪拌下，再次於 110℃之油溫下，將由 38.8 g 之過氧化 2-乙基己酸第三丁酯於 80 g 中之乙酸甲氧基丙酯的溶液製成的溶液計量添加至該混合物中。一旦第二計量添加結束，於 110℃再持續攪拌 60 分鐘。在冷卻之後，在旋轉蒸發器上去除揮發性成分，然後在 60℃於真空之下乾燥該產物。利用 SEC 測定莫耳質量。寡聚物具有 M_w = 1100 g/mol。

內層之材料

使用由 63.5 重量%之 MMA、34.3 重量%之丙烯酸正

丁酯、0.5 重量%之丙烯酸甲酯及 1.7 重量%之甲基丙烯酸烯酯所製成的共聚物作爲內層之材料。該模製組成物具有兩相。首先，存在具有由丙烯酸正丁酯所製成之核與由其他三種組分所製成之殼的核殼型粒子。該組分代表衝擊性修飾劑。此外，存在熱塑性基質材料，其係由 MMA 及丙烯酸乙酯所構成。該聚合物具有 M_w = 約 95 000 至 100 000 g/mol。該內層之材料的域克軟化點（Vicat softening point）爲 71℃，且熱塑性部分的玻璃轉化溫度爲約 81℃。該內層之材料亦包括以 100 重量%上述聚合物組成物計爲 1.0 重量%之 Tinuvin 360、1.0 重量%之 Sabostab 119 及 1.0 重量%之 CGX UVA 006 作爲 UV 安定套組。該內層之材料另外包含（再次以 100 重量%之聚合物組成物計）0.02 重量%之 Sipernat 44MS（得自 Evonik Industries（SiO_2 粒子））作爲抗結塊劑。

外層之材料

該外層包含以 PMMA 計爲 15 重量%之消光劑。該消光劑之組成爲 45 重量%之 MMA、45 重量%之丙烯酸正丁酯、7 重量%之丙烯酸乙酯及 3 重量%之二甲基丙烯酸乙二醇酯。該外層亦包含 52 重量%之具有核殼型結構的衝擊性修飾劑之比例，其中該核主要由丙烯酸酯類所構成，而該殼主要由甲基丙烯酸酯類所構成。該核殼型粒子的整體組成爲 58.6 重量%之 MMA、40.7 重量%之丙烯酸正丁酯及 0.7 重量%之甲基丙烯酸烯丙酯。此外，存在 39 重量

%之熱塑性基質材料，其係由 MMA 及 1 重量%之丙烯酸甲酯所構成。該外層之材料亦包括以 100 重量%上述聚合物組成物計爲 1.0 重量%之 Tinuvin 360、1.0 重量%之 Sabostab 119 及 1.0 重量%之 CGX UVA 006 作爲 UV 安定劑套組。該聚合物具有 M_w = 約 95 000 至 100 000 g/mol。該外層之材料的全部性質包括以下：至少 81℃之域克軟化點、至少 91℃之玻璃轉化溫度，及在 60℃下爲 20 ± 5 之光澤。該光澤值相當於先前技術無光澤箔之光澤值。

實施例 2：製造用於內層之聚合物丸粒（一般規格）

將所述用於內層之材料的組分與來自實施例 1 之聚合物係在雙螺桿擠壓中一起處理，並利用粒化模排出而形成股條。在下游粒化機中將該等股條粉碎以產生丸粒。來自實施例 1 之寡聚組分的添加量以該「內層之材料」的聚合物組分計爲 10 重量%。

實施例 3：製造箔

使用冷卻滾筒法製造該兩層箔。用於此之擠壓系統係由兩個（隨意地爲三個）分別具有熔體泵及共擠壓模（具有兩個分布通道之扁平膜擠壓模）的單螺桿擠壓機所構成。該整個設備亦包含一組滾筒（L 構造）及捲繞器。

用於製造內層之第一單螺桿擠壓機 A 使用根據上列「內層之材料」的衝擊性經修飾之聚甲基丙烯酸甲酯。

用於製造外層（其在該實施例中大部分爲無光澤）之第二單螺桿擠壓機 B 使用根據上列「外層之材料」的衝擊性經修飾之聚甲基丙烯酸甲酯模製組成物。

將冷卻滾筒中心定位在距該共擠壓模的排出孔口約 25 mm 之距離處。該冷卻滾筒之溫度爲 70℃至 130℃，較佳爲 90℃至 100℃。該熔體流之溫度爲約 240℃。來自熔體膜之內層與滾筒表面之間的初始接觸爲正切的，且該層在該滾筒周圍的偏轉角爲約 90°。在其他下游冷卻滾筒周圍偏轉之後，該箔網的厚度係藉由橫越之無接觸測量系統決定，而將熔體分布在該模中係利用熱膨脹元件及電子資料處理的系統在整體寬度上做調節。然後捲起該箔。所得之兩層箔的厚度爲約 53 μm（10 μm 內層及 43 μm 外層）。在沸騰測試中未觀察到氣泡。快速剝離測試獲得內層之值爲 5 及外層之值爲 1 至 2。

實施例 4：製造三層箔。

根據實施例 4 之箔係藉由與根據實施例 3 類似之方法製造。然而，在該例中，利用共同外部轉接器（coex adapter）藉由第三單螺桿擠壓機將第三熔體膜施加於該外層。另外，此亦可藉由三層共擠壓模達成。將 Plexiglas® 8H（得自 Evonik Industries AG）用於此目的，其係具有特別高莫耳質量之材料。此處包括之 PMMA 具有 1 重量%之甲基丙烯酸酯含量，147 000 g/mol 之莫耳質量 M_w 及 108℃之域克軟化點。該第三層係施加爲 10 μm 之厚度。

在沸騰測試中未觀察到氣泡。快速剝離測試獲得內層之值爲 5 及外層之值爲 1。

對照實例 1：

利用冷卻滾筒法從內層之材料製造具有 50 μm 厚度之單層箔。用於該目的之擠壓系統係由具有熔體泵及扁平膜擠壓模的單螺桿擠壓機所構成。該整個設備亦包含一組滾筒（L 構造）及捲繞器。

快速剝離測試獲得兩層之值均爲 5。因此在雙側上發生黏著效果。此於導致從箔捲展開以供進一步處理期間的問題，及導致在原本可用以進一步處理之滾筒類型系統上形成沉積物。在層壓至 PVC 箔之後的沸騰測試中未觀察形成氣泡。

對照實例 2：

藉由與對照實例 1 類似之方法，利用冷卻滾筒法從外層之材料製造具有 50 μm 厚度之單層箔。在層壓至 PVC 箔之後的沸騰測試中觀察到廣泛形成氣泡。

快速剝離測試獲得該箔之上側及下側的值爲 1。

第 102114847 號　　民國 106 年 5 月 16 日修正

申請專利範圍

1. 一種 PMMA 箔，其具有至少分別包含 PMMA 基質材料之外層及內層，該 PMMA 箔之特徵在於該外層及該內層中之至少一者包含衝擊性修飾劑，且該內層除了該 PMMA 基質材料之外還包含 2.0 至 20 重量%之寡聚 PMMA，其重量平均莫耳質量爲 300 至 1500 g/mol，其係利用 SEC 針對 PMMA 標準測量。

2. 如申請專利範圍第 1 項之 PMMA 箔，其中該外層包含 0.5 至 20 重量%之一或多種消光劑。

3. 如申請專利範圍第 2 項之 PMMA 箔，其中該消光劑包括 SiO_x 粒子、TiO_2 粒子、$BaSO_4$ 粒子或 $BaCO_3$ 粒子，或包括直徑爲 1 至 40 μm 之交聯聚合物粒子。

4. 如申請專利範圍第 3 項之 PMMA 箔，其中該交聯聚合物粒子包括 PMMA 粒子或聚矽氧粒子。

5. 如申請專利範圍第 1 項之 PMMA 箔，其中該內層包含 0.01 至 0.5 重量%之一或多種抗結塊劑。

6. 如申請專利範圍第 5 項之 PMMA 箔，其中該抗結塊劑包括 SiO_x 粒子、TiO_2 粒子、$BaSO_4$ 粒子或 $BaCO_3$ 粒子、直徑爲 0.5 μm 至 40 μm 之交聯 PMMA 粒子或交聯聚矽氧粒子。

7. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之 PMMA 箔，其中該外層及該內層兩者均包含衝擊性修飾劑。

8. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之 PMMA 箔，其中該衝擊性修飾劑包括核殼型粒子或核殼殼型粒

子，其中至少一個殼係由聚（甲基）丙烯酸酯所製成。

9. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之 PMMA 箔，其中該 PMMA 基質材料係經由將由 80 至 100 重量%之甲基丙烯酸甲酯與 0 至 20 重量%之能自由基聚合的一或多種乙烯系不飽和單體所構成的組成物聚合而獲得。

10. 如申請專利範圍第 9 項之 PMMA 箔，其中該能自由基聚合的一或多種乙烯系不飽和單體爲丙烯酸烷酯。

11. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之 PMMA 箔，其中該外層包含 2.0 至 12 重量%之一或多種消光劑。

12. 如申請專利範圍第 11 項之 PMMA 箔，其中該外層包含 4.0 至 15 重量%之一或多種消光劑。

13. 如申請專利範圍第 3 項之 PMMA 箔，其中該消光劑之直徑爲 1.5 至 20 μm。

14. 如申請專利範圍第 13 項之 PMMA 箔，其中該消光劑之直徑爲 2.0 至 6.0 μm。

15. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之 PMMA 箔，其中該內層除了該 PMMA 基質材料之外還包含 5.0 至 18 重量%之該寡聚 PMMA。

16. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之 PMMA 箔，其中該內層除了該 PMMA 基質材料之外還包含 10 至 12 重量%之該寡聚 PMMA。

17. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之 PMMA 箔，其中該內層及/或該外層還包括 HALS 化合物，及三哄類及/或苯并三唑類。

18. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之 PMMA 箔，其中該內層之厚度爲 2 至 100 μm 且該外層之厚度爲 2 至 100 μm。

19. 如申請專利範圍第 18 項之 PMMA 箔，其中該內層之厚度爲 10 至 60 μm。

20. 如申請專利範圍第 18 項之 PMMA 箔，其中該外層之厚度爲 5 至 50 μm。

21. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之 PMMA 箔，其中該箔在該外層上包括厚度爲 2 至 100 μm 之第三層。

22. 如申請專利範圍第 21 項之 PMMA 箔，其中該第三層之厚度爲 5 至 50 μm。

23. 如申請專利範圍第 21 項之 PMMA 箔，其中該第三層包括防刮 PMMA 層、PVDF 層、PMMA/PVDF 層或裝飾層。

24. 一種用於塗覆物件之方法，其特徵在於藉由層合及/或黏著結合而將申請專利範圍第 1 至 23 項中一或多項的聚甲基丙烯酸酯箔牢固地結合至該物件。

25. 如申請專利範圍第 24 項之用於塗覆物件的方法，其中該物件係由塑膠所構成。

26. 如申請專利範圍第 25 項之用於塗覆物件的方法，其中該塑膠爲 PVC。