

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380106813.9

[51] Int. Cl.

B32B 27/28 (2006.01)

C08J 5/12 (2006.01)

C08L 59/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100528556C

[22] 申请日 2003.12.17

[21] 申请号 200380106813.9

[30] 优先权

[32] 2002.12.20 [33] US [31] 60/435,090

[86] 国际申请 PCT/US2003/040620 2003.12.17

[87] 国际公布 WO2004/058502 英 2004.7.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.20

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 E·A·弗莱克斯曼

S·格罗伊利希 K·L·里奇曼

P·斯卡拉穆兹诺

[56] 参考文献

CN1056698A 1991.12.4

US5294670A 1994.3.15

EP1225036A1 2002.7.24

EP1216821A1 2002.6.26

JP57168936A 1982.10.18

US3485910A 1969.12.23

审查员 刘 磊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 26 页

[54] 发明名称

有表面性能增强的聚甲醛共混物基材和至少一层于其上的层状物品及其制造工艺

[57] 摘要

本发明涉及层状制品,包含(a)一种基材,包含 99.5~40wt% 聚甲醛聚合物,和 0.5~60wt% 至少一种非缩醛热塑性聚合物;和(b)至少一个沉积于其上的附加层。

1. 一种制品, 包含

(a) 一种基材, 包含 99.5 ~ 40 wt% 一种聚甲醛聚合物; 0.5 ~ 60 wt% 至少一种在该基材的表面上或表面附近的非缩醛热塑性聚合物; 和

(b) 粘附到该基材上的至少一层, 该至少一层选自适合于堆塑的热塑性聚合物、适合于印刷或涂漆的材料、适合于施胶的材料;

按照剥离试验, 粘附的适合于堆塑的热塑性聚合物有至少 2 磅/线英寸的值。

2. 按照权利要求 1 的制品, 其中该聚甲醛聚合物是支化的或线型的。

3. 按照权利要求 2 的制品, 其中该聚甲醛聚合物的数均分子量在 10,000 ~ 100,000 的范围内。

4. 按照权利要求 3 的制品, 其中该聚甲醛聚合物的数均分子量在 25,000 ~ 70,000 的范围内。

5. 按照权利要求 1 的制品, 其中该基材包含 0.5 ~ 20 wt% 至少一种另外的非缩醛聚合物。

6. 按照权利要求 1 的制品, 其中该至少一种非缩醛聚合物选自下列组成的一组: 苯乙烯-丙烯腈共聚物, 苯乙烯-丙烯腈共聚物增韧的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 树脂, 用丙烯腈-乙烯-丙烯-苯乙烯树脂增韧的苯乙烯-丙烯腈共聚物, 聚碳酸酯, 聚酰胺, 聚芳基化物, 聚苯醚及其共混物, 高抗冲苯乙烯树脂, 丙烯酸系聚合物, 酰亚胺化丙烯酸系树脂, 苯乙烯-马来酸酐共聚物, 聚砜, 苯乙烯-丙烯腈-马来酸酐树脂, 和苯乙烯-丙烯酸系共聚物, 及其衍生物。

7. 按照权利要求 6 的制品, 其中该至少一种非缩醛聚合物选自下列组成的一组: 苯乙烯-丙烯腈共聚物, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂, 丙烯腈-乙烯-丙烯-苯乙烯树脂, 和聚碳酸酯。

8. 按照权利要求 1 的制品, 其中该至少一种非缩醛聚合物是一种选自下列组成的一组的半结晶聚合物: 聚酰胺, 聚酯和聚烯烃。

9. 按照权利要求 1 的制品, 其中该至少一层是与该基材共连续的。

10. 按照权利要求 1 的制品, 其中该至少一层与该基材不连续的。

11. 按照权利要求 1 的制品, 其中该至少一层是选自下列组成的适合于堆塑的热塑性聚合物: 热塑性聚氨酯、聚乙烯和聚丙烯。

12. 按照权利要求 1 的制品, 其中热塑性聚合物是热塑性弹性体。

13. 按照权利要求 1 的制品, 其中热塑性聚合物是热塑性烯烃。

14. 按照权利要求 1 的制品, 其中该至少一层是选自下列组成的适合于印刷或涂漆的材料: 环氧材料, 聚氨酯, 和粉末涂料丙烯酸系树脂。

15. 按照权利要求 1 的制品, 其中该至少一层是选自油墨的适合于印刷或涂漆的材料。

16. 按照权利要求 1 的制品, 其中该至少一层是选自下列组成的适合于施胶的材料: 溶剂系胶、环氧材料、和超级胶。

17. 按照权利要求 1 的制品, 其中该基材是用一种选自下列的表面改性技术预处理的: 蚀刻、火焰离子化、砂磨、表面清洁、和紫外线曝光。

18. 权利要求 1 的制品的制造工艺, 包含下列步骤:

(i) 共混一种基体, 该基体包含 99.5 ~ 40 wt% 一种聚甲醛聚合物和 0.5 ~ 60 wt% 至少一种非缩醛热塑性聚合物;

(ii) 使该基体成形为一种基材; 和

(iii) 将至少一层粘附到所述基材上。

有表面性能增强的聚甲醛共混物基材和 至少一层于其上的层状制品及其制造工艺

技术领域

本发明涉及层状制品，包含一种有至少一个粘附于其上的不连续或连续层的聚甲醛共混物基材，其中该基材包含一种能提供增强表面粘合力的组合物共混物，从而能施用至少一层例如漆、热塑性弹性体、胶等的涂层或堆塑（Overmolding）。

背景技术

聚甲醛组合物由于其具有的有利物理性能而可用来作为工程树脂，从而使聚甲醛成为种类繁多的终端用途的一种优选材料。从聚甲醛组合物制成的制品典型地具有极理想的物理性能，例如高劲度、高强度和耐溶剂性能。然而，由于其高度结晶的表面，这样的制品也有低的粘合力水平，其中，难以-如果并非不可能-在这样的表面上容易地涂漆、涂胶、或印刷、用热塑性聚合物堆塑（Overmold）这样的制品或将一些其它类型的层粘附到该基材的表面上。

一般理解聚甲醛包括基于甲醛或甲醛环状低聚物例如三噁烷的均聚物，通过酯化或醚化封端的端基、以及甲醛或甲醛环状低聚物与主链上有至少 2 个相邻碳原子的氧化烯基的共聚物的组合物，该共聚物的端基可以是羟端基的也可以是通过酯化或醚封端的。该共聚单体的比例可以高达 20 wt%。基于相对高分子量例如 20,000~100,000 的聚甲醛的组合物，可用于用任何一种热塑性材料常用技术例如压塑成形、注塑成形、挤塑成形、吹塑成形、冲压成形和热成形制备半成品或成品。

发明内容

本发明涉及一种制品，包含

- a) 一种基材，包含 99.5~40 wt%聚甲醛聚合物和 0.5~60 wt%至少一种非缩醛热塑性聚合物；和
- b) 粘附于所述基材上的至少一层，

其中，以上给出的重量百分率是以 a) 和 b) 的总重量为基准的。

本发明进一步涉及上述制品的制造工艺，包含下列步骤：

- (i) 共混一种包含 99.5 ~ 40 wt% 聚甲醛聚合物和 0.5 ~ 60 wt% 至少一种热塑性聚合物的基体；
- (ii) 使该基体成形为一种基材；和
- (iii) 将至少一层粘附到所述基材上。

具体实施方式

本发明涉及一种制品，包含 (a) 一种基材，包含 99.5 ~ 40 wt% 聚甲醛聚合物；和 0.5 ~ 60 wt% 至少一种在该基材表面上或附近以促进粘合的热塑性聚合物；其中该基材有 (b) 至少一个不连续的或共连续的层粘附到其表面上。

典型地说，聚甲醛系基材在其表面上有低水平粘合力，因此，难以制造商业用途的层状制品，例如汽车工业的“装饰”零件，包括但不限于软触钮和开关；家用电器；消费品包括但不限于涂漆的滑雪板粘结件和香水瓶的镀铬盖；建筑零件；家具、时装；和工业用途包括但不限于高摩擦传送机和密封夹。

此外，利用预处理或表面的改性技术例如刻蚀、火焰离子化、砂磨、表面清洁、紫外线曝光等，进一步增大了该基材与该至少一个附加层之间的粘合力。由预处理提供的改善粘合导致在一些更严酷测试包括但不限于用刀片刮、涂漆零件老化等中的更优选试验等级。

本文中使用的“层”或“层状”这些术语或其派生词系指粘附到该基材上的堆塑层和/或漆或胶等的层。

本文中使用的“粘附”、“粘合”这些术语及其派生词应指在粘合剂借助于联锁力使粘附物固定的表面之间存在的粘合，也称为机械粘合。粘合、机械粘结或联锁的水平可以通过要么剥离试验要么划棋盘方格试验要么适合于粘附物类型及其最终用途的其它试验来确定。按照剥离试验，粘附的弹性体或其它堆塑物必须有至少 2 磅/线英寸的值。按照划棋盘方格试验，粘附的漆或其它印刷/装饰层有 2 或更优选的值，然而商业效用的最低值可以是更高的。

本文中使用“不连续”这一术语系指在该基材的表面区域上以非连续的或部分的方式粘附到该基材上的一层（如本文中所定义的）。

例如，呈一种不连续的和/或没有覆盖整个基材的图案例如但不限于条、波尔卡点、网格等的印刷、涂漆、堆塑等，就是不连续层。不连续层是任何一种无法归入“共连续”类的层。

本文中使用的“共连续”（co-continuous）这一术语系指在该基材的表面区域上以不间断的或连续的方式粘附到该基材上的一层（如本文中所定义的）（即，是与该“层”共连续的）。例如，该基材的表面区域的浸涂、涂漆或镀铬等会与该基材形成共连续层。该共连续层粘附到该基材的表面区域，而且该层中没有断裂（即该层是一个孤立单元）。

本文中使用的“半结晶”这一术语应指一种在 DSC 中加热时产生一个与 T_g 成鲜明对照的熔点的聚合物材料。

聚甲醛成分

该基材的聚甲醛成分包括甲醛或甲醛环状低聚物的均聚物，通过酯化或醚化封端的端基，和甲醛或甲醛环状低聚物与其它能产生主链上有至少 2 个相邻碳原子的氧化烯基的单体的共聚物，该共聚物的端基可以是羟端基的也可以是通过酯化或醚化封端的。

典型地说，按照本发明的基材包含约 99.5 ~ 40 wt% 聚甲醛聚合物，然而优选是约 99.5 ~ 55 wt% 聚甲醛聚合物。

本发明的基材中使用的聚甲醛可以是支化的也可以是线型的，其数均分子量一般会在约 10,000 ~ 100,000、优选约 20,000 ~ 约 90,000、更优选约 25,000 ~ 约 70,000 的范围内。该分子量可以通过凝胶渗透色谱法在间甲酚中于 160℃ 使用标称孔度为 60 和 100Å 的 DuPont PSM 双态柱试剂盒测定。一般来说，高分子量聚甲醛从第二相材料中在较大程度上分离到非聚甲醛成分，因此，附加物可以显示出更大的粘合力。尽管因所希望的物理性能和加工性能而异可以使用分子量平均值较高或较低的聚甲醛，但为了提供表面粘合力与其它物理性能例如高劲度、高强度和耐溶剂性能的最佳平衡，优选的是以上提到的聚甲醛分子量平均值。

作为用其数均分子量表征聚甲醛的一种替代，可以用其熔体流动速率来表征它。适合用于本发明的共混物中的聚甲醛的熔体流动速率（按照 ASTM D-1238 程度 A 条件 G 以 1.0mm (0.0413) 直径小孔测定）

将为 0.1~40 g/10 分钟。优选，本发明共混物中使用的聚甲醛的熔体流动速率将是约 0.5~35 g/10min。最优选的是熔体流动速率为约 1~20 g/10min 的聚甲醛。

如以上所指出的，本发明基材中使用的聚甲醛可以是要么均聚物、要么共聚物、要么其混合物。共聚物可以含有一种或多种共聚单体，例如聚甲醛组合物制备中一般使用的那些。更常用的共聚单体包括 2~12C 原子的烯化氧及其与甲醛的环状加成产物。共聚单体的数量不会大于 20 wt%、优选不大于 15 wt%、最优选约 2 wt%。最优选的共聚单体是环氧乙烷。一般来说，聚甲醛均聚物因其更大的劲度和强度而优于共聚物。优选的聚甲醛均聚物包括其末端羟基已通过化学反应封端而生成酯基或醚基、优选分别为乙酸酯基或甲氧基的那些。

该聚甲醛也可以含有那些为成形、老化、耐热性等的改善而要添加到聚甲醛组合物中的已知添加剂、组分、和改性剂。

热塑性聚合物成分

该至少一种非缩醛热塑性聚合物可以选自那些一般单独或与其它组合用于挤塑和注塑成形工艺的热塑性聚合物。这些聚合物作为挤塑和注塑成形级树脂是业内技术人员已知的，与那些已知用来作为聚合物组合物中的少量成分（即加工助剂、抗冲改性剂、稳定剂）的树脂相反。

一般来说，按照本发明的基材包含约 0.5~60 wt% 至少一种非缩醛热塑性聚合物，然而，优选的是约 5~20 wt% 至少一种非缩醛热塑性聚合物。本发明的聚甲醛/热塑性聚合物共混物基材在该基材的表面上或表面附近含有一个典型地有非缩醛聚合物存在以促进粘合的区域。该热塑性聚合物之所以寓于这个特定区域，是因为在不可混溶流体的流动混合物中粘度最低的液体倾向于渗移到剪切力最高的区域。例如，在注塑成形的情况下，模腔壁是高剪切力区域，因此，较高浓度的低粘度聚合物熔体在某种程度上逐渐集中在该零件表面上或表面附近。

半结晶的聚酰胺、聚酯和聚烯烃也可以要么单独要么与另外一种组合用于本发明，因此，每一种都可以与该聚甲醛共混以促进粘合。例如，有相对低熔点的聚酰胺保留一定水平的结晶度，但它们的低粘度、高极性和氢键形成使得它们可用于本发明目的。聚烯烃、优

选极性的二元共聚物和三元共聚物例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA) 和乙烯-丙烯酸丁酯-一氧化碳三元共聚物 (EBACO), 已经证明可用来发展聚甲醛基材与各种表面处理剂之间的表面粘合。半结晶聚酯一般包含那些有接近于或低于聚缩醛的熔点者, 例如聚己内酯或聚乳酸。

非缩醛热塑性聚合物可以作为一种热塑性聚合物或作为不止一种热塑性聚合物的共混物掺入一种组合物中。热塑性聚合物的共混物可以用来调整性能例如韧性或主要树脂与聚甲醛的兼容性。热塑性聚氨酯典型地用于这一目的。然而, 优选该基材包含一种另外的或替代的聚合物, 例如无定形热塑性聚合物或半结晶聚合物。

无论它是作为一种热塑性聚合物还是作为不止一种 (热塑性聚合物) 的共混物掺入的, 所有非缩醛热塑性聚合物在该组合物中的重量百分率都不应超过以上给出的重量百分率范围。

“热塑性”这一术语应指该聚合物加热时软化到一种可流动状态, 其中, 在压力下可以迫使它或使它从加热腔转移到冷模型中并在该模型中冷却时它硬化且呈该模型的形状。热塑性聚合物在 Handbook of Plastics and Elastomers (McGraw-Hill 公司出版) 中就是以这种方式定义的。

“无定形”这一术语应指该聚合物既没有特异性的结晶熔点, 也没有可测定的熔化热 (尽管从熔体非常缓慢冷却时或充分退火时可能显现某种结晶度)。该熔化热是方便地在差示扫描量热仪 (DSC) 上测定的。适用的量热仪是杜邦公司的 990 热分析仪、部件 No. 990000 与 Cell Base II、部件 No. 990315 和 DSC Cell、部件 No. 900600。用这种仪器, 熔化热可以以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速度测定。该样品交替加热到预期熔点以上的温度和通过用液氮冷却样品外套而迅速冷却。该熔化热是在第一个之后的任何一个加热循环时测定的, 而且在误差范围内应当是恒定值。无定形聚合物在本文中定义为用这种方法测定的熔化热低于 1 cal/g 。为参照起见, 分子量约 17,000 的半结晶尼龙 66 聚酰胺有约 16 cal/g 的熔化热。

本发明组合物中可用的热性聚合物必须是在聚甲醛熔融加工的温度下可熔融加工的。聚甲醛通常是在约 $170^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ 、优选 $185^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 、最优选 $200^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 的熔体温度熔融加工的。

“可熔融加工”这一术语应指该热塑性聚合物必须软化或有充分的流动，使得它可以在聚甲醛的特定熔体加工温度下熔融配混。

该热塑性聚合物的最小分子量并不视为对本共混物有意义，只要该聚合物有至少 10 的聚合度即可，进而只要该聚合物在聚甲醛熔融加工温度下可熔融加工（即它能在压力下流动）即可。该热塑性聚合物的最大分子量不应当如此之高，以致该热塑性聚合物本身无法用标准现有技术注塑成形。要用于注塑成形工艺的聚合物的最大分子量将随每一种个别特定热塑性聚合物而变。然而，用于注塑成形工艺的所述最大分子量是业内技术人员容易看得清的。

为了实现该三元共混物的最佳物理性能，推荐该聚甲醛聚合物和该非缩醛热塑性聚合物在相同的温度和压力条件下有匹配的熔体粘度值。

适合用于本发明的共混物的、属于注塑成形和挤塑级的无定形非缩醛热塑性聚合物是业内众所周知的，而且可以选自那些市售品，也可用业内已知工艺制造。这样的适用无定形热塑性聚合物的实例包括但不限于从下列组成的一组中选择的那些：苯乙烯-丙烯腈共聚物（SAN），用以不饱和为主的橡胶增韧的 SAN 共聚物例如丙烯腈丁二烯-苯乙烯（ABS）树脂，用以饱和为主的橡胶增韧的 SAN 共聚物例如丙烯腈-乙烯-丙烯-苯乙烯（AES）树脂，聚碳酸酯，聚酰胺，聚芳基化物，聚苯氧，聚苯醚，高抗冲苯乙烯树脂（HIPS），丙烯酸系聚合物，酰亚胺化丙烯酸系树脂，苯乙烯-马来酸酐共聚物，聚砒，苯乙烯-丙烯腈-马来酸酐树脂，和苯乙烯-丙烯酸系共聚物，和其衍生物，及其共混物。优选的无定形热塑性聚合物选自下列组成的一组：苯乙烯-丙烯腈共聚物（SAN），用以不饱和为主的橡胶增韧的 SAN 共聚物例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）树脂，用以饱和为主的橡胶增韧的 SAN 共聚物例如丙烯腈-乙烯-丙烯-苯乙烯（AES）树脂，聚碳酸酯，聚酰胺，聚苯氧，聚苯醚，高抗冲苯乙烯树脂（HIPS），丙烯酸系聚合物，苯乙烯-马来酸酐共聚物，和聚砒，和其衍生物，及其共混物。更优选的无定形热塑性聚合物选自下列组成的一组：SAN，ABS，AES，聚碳酸酯，聚酰胺，HIPS，和丙烯酸系聚合物。最优选的无定形热塑性聚合物是 SAN 共聚物，ABS 树脂，AES 树脂，和聚碳酸酯。

这里可用的无定形热塑性 SAN 共聚物是业内众所周知的。SAN 共聚

物一般是通过使苯乙烯和丙烯腈共聚产生的无规、无定形、线型共聚物。优选的 SAN 共聚物有 10,000 的最小分子量,且由 20~40%丙烯腈、60~80%苯乙烯组成。更优选的 SAN 共聚物由 25~35%丙烯腈、65~75%苯乙烯组成。SAN 共聚物是商业上可得的,它也可以用业内技术人员众所周知的技术制备。无定形热塑性 SAN 共聚物的进一步描述见 ASM INTERNATIONAL 公司(美国俄亥俄州梅塔尔斯园)1988 出版的 Engineering Plastics 第 2 卷第 214~216 页。

这里可见的、属于注塑成形和挤塑级树脂的无定形热塑性 ABS 和 AES 树脂是业内众所周知的。ABS 树脂是通过在丁二烯或一种以丁二烯为主的橡胶的存在下使丙烯腈和苯乙烯聚合生产的。优选,ABS 树脂包含 50~95% SAN 基体,所述基体包含 20~40%丙烯腈和 60~80%苯乙烯,和 5~50%丁二烯橡胶或以丁二烯为主的橡胶例如苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)。更优选,它包含 60~90% SAN 基体,所述基体更优选包含 25~35%丙烯腈和 65~75%苯乙烯,和 10~40%丁二烯橡胶。AES 树脂是通过在一种以饱和为主的橡胶的存在下使丙烯腈和苯乙烯聚合生产的。优选的和更优选的 AES 树脂与优选的和更优选的 ABS 树脂相同,不同的是该橡胶成分主要包含乙烯-丙烯共聚物而不是丁二烯橡胶或以丁二烯为主的橡胶。该乙烯-丙烯共聚物中可以存在其它 α -烯烃和不饱和片断。ABS 和 AES 共聚物两者都是商业上可得的,也都可以容易地用业内技术人员众所周知的技术制备。无定形热塑性 ABS 树脂的进一步描述见以上提到的 Engineering Plastics 第 109~114 页。

这里所用的无定形热塑性聚碳酸酯是业内众所周知的,而且可以最本地定义为具有重复碳酸酯基- $O-C(CO)-O-$,此外,还总是会有亚苯基片断附着到该碳酸酯基上(见美国专利 No. 3,070,563)。

本发明也期待聚己内酯和聚乳酸的使用。聚己内酯是一种环状酯的聚合物。优选,适用的聚己内酯是数均分子量为约 43,000 且 80℃和 44 psi 的熔体流动速率为 1.9 g/10min 的聚己内酯。优选的聚乳酸是熔点为约 155℃的那些。

无定形热塑性聚碳酸酯是商业上可得的,也可以容易地用业内技术人员众所周知的技术制备。根据商业可得性和可供利用的技术信息,最优选的芳香族聚碳酸酯是 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷的聚碳酸酯,称

为双酚 A 聚碳酸酯。无定形热塑性聚碳酸酯的进一步描述见以上提到的 Engineering Plastics 第 149~150 页。

这里可用的无定形或半结晶热塑性聚酰胺是业内众所周知的。具体地说，这些无定形或半结晶热塑性聚酰胺是从至少一种含有 8~18C 原子的芳香族二羧酸和至少一种选自下列组成的一类的二胺得到的：

(i) 2~12C 正脂肪族直链二胺，

(ii) 4~18C 支化脂肪族二胺，和

(iii) 8~20C 环脂族二胺，含有至少一个环脂族，优选环己基片断，且其中任选地可多达 50 wt% 该聚酰胺可以由从含有 4~12C 原子的内酰胺或 ω -氨基酸或者从含有 4~12C 原子的脂肪族二羧酸与含有 2~12C 原子的脂肪族二胺的聚合盐得到的单元组成。

“芳香族二羧酸”这一术语应指这些羧基直接附着到一个芳香环例如亚苯基、亚萘基等上。

“脂肪族二胺”这一术语应指这些氨基附着一条含非芳香族链例如亚烷基上。

“环脂族二胺”这一术语应指这些氨基附着到一个由 3~15C 原子组成的环脂族环上。优选的是 C 或 12C 环脂族环。

热塑性聚酰胺的优选实例包括那些有低于约 180℃ 的熔点者，包括尼龙 6、610、612 等二元共聚物和三元共聚物。

无定形或半结晶热塑性聚酰胺显示出以 105 达因/cm² 的剪切应力测定时低于 50,000 泊、优选低于 20,000 泊的 200℃ 熔体粘度。无定形或半结晶聚酰胺是商业上可得的，也可以用已知的聚合物缩合方法按以上提到的组成比例制备。为了生成高聚物，所采用的二酸的总摩尔数应当近似等于所采用的二胺的总摩尔数。

此外，游离二羧酸、其衍生物例如酰氯，也可以用来制备该热塑性聚酰胺。

制备该无定形或半结晶热塑性聚酰胺的聚合可以按照已知聚合技术例如熔融聚合、溶液聚合和界面聚合技术进行，但优选的是按照熔融聚合程序进行聚合。这种程序产生高分子量聚酰胺。在该聚合中，将二胺和酸或环状酰胺以能使该二胺成分与该二羧酸成分的比例是实质上等摩尔的数量混合。在熔融聚合中，这些成分是在高于所得聚

酰胺的熔点但低于其降解温度的温度加热的。加热温度就在约 170℃ ~ 300℃ 范围内。压力可以在真空 ~ 300psi 范围内。起始单体的添加方法并不重要。例如，可以制造和混合二胺和酸的化合的盐。也可以将二胺的混合物分散于水中，在高温下将处方量的酸混合物添加到该分散液中形成尼龙盐混合物的溶液，和使该溶液发生聚合。

如果希望，可以将一种一价胺、优选一种有机酸作为粘度调节剂添加到起始盐混合物或其水溶液中。

这里可用的无定形热塑性聚芳基化物类是业内众所周知的，其详细描述见美国专利 No. 4,861,828。具体地说，本发明组合物中使用的无定形热塑性聚芳基化物是从至少一种二羟基苯酚或其衍生物和至少一种芳香族二羧酸或其衍生物衍生的芳香族聚酯。用来衍生该无定形热塑性聚芳基化物的每一种成分都有一个或多个官能团直接附着到一个芳香环上。该二羟基苯酚可以是美国专利 No. 4,187,358 中描述为结构 1 的双酚： $\text{-HO-C}_6\text{H}_3\text{(-X)-OH}$ 。

含有 1~5c 原子的 X 的亚烷基的适用实例包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、四亚甲基和五亚甲基。含有 2~7c 原子的 X 的偏亚烷基的适用实例包括偏亚乙基、偏亚丙基、偏亚异丙基、偏亚异丁基、偏亚戊基、偏亚环戊基和偏亚环己基。含有 1~5c 原子的 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 和 $\text{R}_1' \sim \text{R}_4'$ 的烷基的适用实例包括甲基、乙基、异丙基、叔丁基、和新戊基。

适用双酚的实例是 4,4'-二羟基二苯醚、二(4-羟基-2-甲基苯基)醚、二(4-羟基-3-氯苯基)醚、二(4-羟基苯基)硫、二(4-羟基苯基)砜、二(4-羟基苯基)酮、二(4-羟基苯基)甲烷、二(4-羟基-3,5-二氯苯基)甲烷、1,1-二(4-羟基苯基)乙烷、2,2-二(4-羟基-3-氯苯基)丙烷、2,2-二(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷、3,3,3',3'-四甲基螺二-1,1'-二氧化茚-6,6'-二醇和 1,1-二(4-羟基苯基)正丁烷。最优选的是 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷，即双酚 A。

可以使用的双酚的功能性衍生物的典型实例是碱金属盐和与含有 1~3c 原子的脂肪族单羧酸的二酯。脂肪族单羧酸的适用实例包括甲酸、乙酸、丙酸等。双酚的优选功能性衍生物是钠盐、钾盐、和二乙酸酯。

该双酚可以要么单独使用，要么作为两种或更多种的混合物使用。进而，还可以使用混合盐或混合羧酸酯。

优选, 使用 60~0mol%对苯二甲酸和/或其功能性衍生物和 40~100mol%间苯二甲酸和/或其功能性衍生物的混合物作为要与该双酚反应以制备本发明组合物中使用的聚芳基化物的酸成分。更优选使用 0~50mol%对苯二甲酸和/或其功能性衍生物和 100~50mol%间苯二甲酸和/或其功能性衍生物的混合物。该双酚与对苯二甲酸单元和间苯二甲酸单元之和的摩尔比实质上是等摩尔的, 例如约 1:0.95~1.2、优选约 1:1、最优选 1:1。芳香族羧酸例如羧基苯甲酸或羧基萘酸及其它二羧酸(芳香族的和脂肪族的两类)也可以作为少量成分掺入该聚芳基化物结构中。

本发明中可以使用对苯二甲酸或间苯二甲酸的功能性衍生物的实例包括酰卤和二芳酯。酰卤的优选实例包括对苯二甲酰二氯、间苯二甲酰二氯、对苯二甲酰二溴和间苯二甲酰二溴。二芳酯的优选实例包括对苯二甲酸二苯酯和间苯二甲酸二苯酯。

在无定形热塑性聚芳基化物的制备中, 也可以使至多 50mol%、优选至少 25mol%一种有碳酸酯键的化合物例如碳酸二苯酯或一种脂肪族二醇例如乙二醇、丙二醇、四亚甲基二醇或新戊二醇与其共聚, 以改善成形特征。为了改变该聚芳基化物的反应性和可能改变其稳定性, 可以将单官能成分包括在该聚芳基化物中以限制分子量或减少反应性末端的比例。

本发明组合物中可用的无定形热塑性聚芳基化物是商业上可得的, 也可以用若干种已知方法中任何一种制备。界面聚合法包含使芳香族二羧酰氯在水不混溶有机溶剂中的溶液与双酚的碱性水溶液混合。溶液聚合法包含加热一种有机溶剂中的双酚和二酰二氯。一种熔融聚合法包含加热二苯酯或芳香族二羧酸和双酚。一种替代熔融聚合法包含加热芳香族二羧酸和双酚的二酯(例如二乙酸酯)。这些方法的详细描述见美国专利 No. 3,884,990、3,946,091、4,052,481 和 4,485,230。

这里可用的无定形热塑性聚苯醚(PPE)和聚苯氧(PP0)是业内已知的。PPE均聚物往往简称为PP0。该均聚物的化学组成是聚(2,6-二甲基-4,4-亚苯基醚)或聚(氧(2,6-二甲基-4,4-亚苯基)): $-\text{C}_6\text{H}_2(-\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ 。PPE的化学组成, 即一种共聚物。PPE和PP0的进一步描述见以上提到的 Engineering Plastics 第183-185页。PPE和PP0

两者都是商业上可得的，也都可以容易地用业内技术人员已知的技术制备。由于其高熔体粘度，它们典型地是作为与聚苯乙烯的共混物投放市场的。

这里可用的无定形热塑性高抗冲苯乙烯 (HIPS) 树脂是业内众所周知的。HIPS 是通过在引发聚合反应之前使通常低于 20% 聚丁二烯橡胶或其它不饱和橡胶溶解于苯乙烯单体中。聚苯乙烯形成聚合物连续相，而橡胶相作为有聚苯乙烯包藏的分立微粒存在。HIPS 树脂的进一步描述见以上提到的 Engineering Plastics 第 194-199 页。HIPS 树脂是商业上可得的，也可以容易地用业内技术人员已知的技术制备。

这里可用的、属于挤塑和注塑成形级的无定形热塑性丙烯酸系聚合物是业内众所周知的。无定形热塑性丙烯酸系聚合物包含一大类聚合物，其中，主要单体成分属于丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类两个家族。无定形热塑性丙烯酸系聚合物的描述见以上提到的 Engineering Plastics 第 103-108 页。可用标准现行技术注塑成形的无定形热塑性丙烯酸系聚合物的分子量不应大于 200,000。无定形热塑性丙烯酸系聚合物是商业上可得的，也可以容易地用业内技术人员已知的技术制备。

这里可用的无定形热塑性酰亚胺化丙烯酸系树脂是业内众所周知的。无定形热塑性酰亚胺化丙烯酸系树脂是通过使氨或一种伯胺与一种丙烯酸系聚合物例如聚甲基丙烯酸甲酯反应生成酰亚胺化丙烯酸系树脂（也称为聚戊二酰亚胺）制备的。

该酰亚胺化丙烯酸系树脂会含有至少约 10% 酰亚胺基、优选至少约 40% 酰亚胺基，而且可以像诸如美国专利 No. 4,246,374 和英国专利 No. 2101139B 中所述那样制备。代表性酰亚胺聚合物包括酰亚胺化的聚（甲基丙烯酸甲酯）或聚（丙烯酸甲酯），要么甲基丙烯酸甲酯要么丙烯酸甲酯和共聚单体例如丁二烯、苯乙烯、乙烯、甲基丙烯酸等的酰亚胺化共聚物。

无定形热塑性酰亚胺化丙烯酸系树脂在美国专利 No. 4,874,817 中也有描述。无定形热塑性酰亚胺化丙烯酸系树脂是商业上可得的，也可以容易地用业内技术人员已知的技术制备。

这里可用的无定形热塑性苯乙烯-马来酸酐共聚物是业内众所周知的。苯乙烯-马来酸酐共聚物是通过苯乙烯单体与较少量马来酸酐的反应生产的。无定形热塑性苯乙烯-马来酸酐共聚物的进一步描述见以

上提到的 Engineering Plastics 第 217-221 页。它们是商业上可得的，也可以用业内技术人员已知的技术制备。

这里可用的无定形热塑性聚砜是业内众所周知的。它是从双酚 A 和 4,4'-二氯二苯基砜通过亲核置换化学生产的。它的进一步描述见以上提到的 Engineering Plastics 第 200-202 页。聚砜是商业上可得的，也可以容易地用业内技术人员已知的技术制备。

这里可用的无定形热塑性苯乙烯-丙烯腈-马来酸酐共聚物和苯乙烯-丙烯酸系共聚物是业内已知的。它们是商业上可得的，也可以用业内技术人员已知的技术制备。

这些无定形或半结晶热塑性聚合物也可以含有那些通常包括在这样的聚合物中的额外组分、改性剂、稳定剂、和添加剂。

适合于在本发明共混物中使用的热塑性聚氨酯可以选自那些市售品，也可以用业内已知的工艺制造（见例如 Maurice Morton (1973 年) 编 Rubber Technology 第 2 版第 17 章 Urethane Elastomers, D. A. Meyer 著，尤其第 453-6 页）。热塑性聚氨酯是从聚酯或聚醚多醇与二异氰酸酯的反应、任选地也从这样的成分与增链剂例如低分子量多醇、优选二醇或者与二胺的反应生成脲键衍生的。热塑性聚氨酯一般由软链段例如聚醚或聚酯多醇和通常从低分子量二醇与二异氰酸酯的反应衍生的硬链段组成。虽然可以使用没有硬链段的热塑性聚氨酯，但最有用的那些会同时含有软链段和硬链段。

在本发明共混物中可用的热塑性聚氨酯的制备中，让一种有至少约 500、优选约 550 ~ 约 5,000、最优选约 1,000 ~ 约 3,000 的聚合物软链段材料例如二羟基聚酯或聚亚烷基醚二醇与一种有机二异氰酸酯以使得能产生实质上线型聚氨酯聚合物的比例反应，尽管可以存在一定的支化。也可以掺入分子量低于约 250 的二醇增链剂。该聚合物中异氰酸酯与羟基的摩尔比优选是约 0.95 ~ 1.08、更优选 0.95 ~ 1.05、最优选 0.95 ~ 1.00。此外，还可以使用单官能异氰酸酯或醇来控制该聚氨酯的分子量。

适用的聚酯多醇包括一种或多种二羟基醇与一种或多种二羧酸的聚酯化产物。适用的聚酯多醇也包括聚碳酸酯多醇。适用的二羧酸包括己二酸、琥珀酸、癸二酸、辛二酸、甲基己二酸、戊二酸、庚二酸、壬二酸、硫二丙酸和柠康酸及其混合物，包括少量芳香族二羧酸。适

用的二羟基醇包括乙二醇、1,3-或1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基戊二醇-1,5、二甘醇、1,5-戊二醇、1,5-己二醇、1,2-十二烷二醇、及其混合物。

进而,在该聚酯的制备中还可以使用羟基羧酸、内酯、和环状碳酸酯,例如 ϵ -己内酯和3-羟基丁酸。

优选的聚酯包括聚(己二酸乙二醇酯)、聚(己二酸1,4-丁二醇酯),这些己二酸酯的混合物、和聚- ϵ -己内酯。

适用的聚醚多醇包括一种或多种烯化氧与少量一种或多种有含活泼氢基团的化合物例如水、乙二醇、1,2-或1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和1,5-戊二醇及其混合物的缩合产物。适用的烯化氧缩合物包括环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷及其混合物的缩合物。适用的聚亚烷基醚二醇也可以从四氢呋喃制备。此外,适用的聚醚多醇还可以含有共聚单体、尤其作为无规或嵌段共聚单体、从环氧乙烷、1,2-二氧丙烷和/或四氢呋喃(THF)衍生的醚二醇。替而代之,也可以使用与少量3-甲基THF的THF聚醚共聚物。

优选的聚醚包括聚(四亚甲基醚)二醇(DTMEG)、聚(环氧丙烷)二醇、和环氧丙烷与环氧乙烷的共聚物、以及四氢呋喃与环氧乙烷的共聚物。其它适用的聚合物二醇包括那些在性质上主要是烃者,例如聚丁二烯二醇。

适用的有机二异氰酸酯包括1,4-丁二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、环戊烷-1,3-二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯的异构体混合物、4,4'-亚甲基二(苯异氰酸酯)、2,2-二苯基丙烷-4,4'-二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、1,4-萘二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、4,4'-联苯二异氰酸酯、偶氮苯-4,4'-二异氰酸酯、间或对四甲基二甲苯二异氰酸酯、和1-氯苯-2,4-二异氰酸酯。优选的是4,4'-亚甲基二(苯异氰酸酯)、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和2,4-甲苯二异氰酸酯。

该聚氨酯中也可以存在仲酰胺键,包括从己二酰氯和哌嗪衍生的那些,和仲氨基酯键,包括从PTMEG和/或丁二醇的二氯甲酸酯衍生的那些。

在热塑性聚氨酯制备中适合用来作为增链剂的二羟基醇包括那些含有要么无间断要么插入了氧键或硫键的碳链者, 包括 1, 2-乙二醇、1, 2-丙二醇、异丙基- α -甘油基醚、1, 2-丙二醇、1, 3-丁二醇、2, 2-二甲基-1, 3-丙二醇、2, 2-二乙基-1, 3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1, 3-丙二醇、2-甲基-2, 4-戊二醇、2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇、2-乙基-1, 3-己二醇、1, 4-丁二醇、2, 5-己二醇、1, 5-戊二醇、二羟基环戊烷、1, 6-己二醇、1, 4-环己烷二醇、4, 4'-环己烷二甲醇、硫二甘醇、二甘醇、二聚丙二醇、2-甲基-1, 3-丙二醇、2-甲基-2-乙基-1, 3-丙二醇、氯醚的二羟基基醚、氯化双酚 A、对苯二甲酸二羟基酯、二羟基甲基苯及其混合物。也可以使用对苯二甲酸 1, 4-丁二醇酯的羟基末端低聚物, 给出一种聚酯氨酯-聚酯重复结构。也可以使用二胺作为增链剂, 给出脲键。优选的是 1, 4-丁二醇、1, 2-乙二醇和 1, 6-己二醇。

在热塑性聚氨酯的制备中, 异氰酸酯与羟基的比例应当接近于 1, 而且该反应可以是一步反应或两步反应。可以使用催化剂, 而且该反应可以在净相也可以在溶剂中进行。

该共混物、尤其热塑性聚氨酯的湿含量会影响所达到的结果。已知水能与聚氨酯反应, 引起聚氨酯降解, 从而降低该聚氨酯的有效分子量、降低该聚氨酯的比浓对数粘度和熔体粘度。因此, 越干燥越好。在任何情况下, 该共混物、和该共混物各成分的湿含量应当含有低于 0.2wt% 水、优选低于 0.1wt% 水, 在水没有机会逸散时, 例如在注塑成形工艺及其它熔体加工技术期间尤其如此。该热塑性聚氨酯也可以含有那些已知要添加到热塑性聚氨酯中的添加剂、组分和改性剂。这里要说明的是, 苯乙烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、和聚碳酸酯中任何一种单独向聚甲醛中的添加都减少该聚甲醛的模后收缩。

附加的层成分

一般地说, 本发明的基材可以涂漆, 也可以堆塑热塑性弹性体、胶等, 这些就是粘附到该基材上的至少一层。该粘合由于如上所述在以聚缩醛为主的基材的表面上或表面附近至少一种无定形或半结晶热塑性成分或聚合物的存在和分布而受到促进。

适合于堆塑的材料实例包括但不限于极性材料和非极性材料两

者。这样的非极性材料包括但不限于热塑性烯烃 (TPO)、Kraton[®]、热塑性弹性体 (TPE-S)、聚乙烯和聚丙烯。这样的极性材料包括但不限于热塑性聚氨酯 (TPU)、Surllyn[®]、Hytrel[®]和极性烯烃。

适合于印刷/涂漆的材料实例可以包括溶剂、水胶乳、环氧材料、聚酯、粉末涂料、丙烯酸系漆或油墨等。

适合于施胶的材料实例包括溶剂系胶、胶乳、环氧材料、超级胶等。

一般来说,本发明的至少一个粘附层可以是要么共连续的要么不连续的。

可以使用各种惯常方法来使该至少一个附加层粘附到该基材上,包括但不限于湿涂漆、粉末喷涂、二次注塑、镶嵌模塑、共挤塑、胶合和金属化。

湿涂漆法利用要么水基漆要么溶剂基漆,用那些业内已知的方法例如喷涂、刷涂等予以施用。

业内众所周知的粉末喷涂法,例如浸入一个流态床或静电流态床中或静电喷涂,使用一种微细干固体树脂状粉末,该粉末可以是一种漆或另一种塑料,可以沉积在该基材的表面上,然后在高温下固化/熔融。

二次注塑法是业内众所周知的,而且典型地进行如下:其中,腔体的一部填充基材材料,使其在该二次注塑机的第一料筒之外,然后模型打开并旋转或滑板打开以改变腔体,再次关闭模型之后,给这个新腔体填充来自第二料筒的层材料。

镶嵌模塑法是业内众所周知的,而且可以利用惯常成形机,其中,要么手工地要么自动地将成形的零件插入另一个模型中,在此,在该基材“上面”或周围使该层材料成形(这种技术要求该零件在这2个步骤之间从模型中取出;而在以上方法中,该零件在2次注塑之间是不取出的)。

业内技术人员众所周知的共挤塑法使得能挤出薄膜、片材、型材、管材、线材涂覆和挤出贴面。

胶合可以用业内已知的任何一种方法包括手工法和/或机械法进行。

金属化法包括业内众所周知的那些,例如电镀,包括但不限于镀

铬，其中，该工艺利用化学法和电化学法的混合物来沉积各层。

制品制备方法

本发明进一步涉及以上所说明的制品的制造工艺，包含下列步骤：

- (i) 共混一种基体，包含 99.55 ~ 40wt% 一种聚甲醛聚合物和 0.5 ~ 60wt% 至少一种热塑性聚合物；和
- (ii) 使该基体成形为一种基材；和
- (iii) 将至少一层粘附到所述基材上。

该基材可能使用任何惯常已知的机器共混。然而，优选，该基材是使用一台同向旋转双螺杆挤塑机共混的。

该基材可以按照业内已知的那些原则，利用任何一种惯常已知的工艺例如挤塑、共挤塑、二次注塑、镶嵌模塑等来成形。

该至少一个附加层对该基材的粘附可以按照如上所述的任何一种已知方法进行。

实施例

在以下实施例中进一步定义了本发明，其中所有份和百分率都以重量计。应当理解的是，这些实施例虽然指出了本发明的优选实施方案但只以说明方式给出。从以上讨论和这些实施例，业内技术人员可以确认本发明的基本特征，而且不背离其精神和范围就可以做本发明的各种改变和修饰以使其适应各种用途和条件。

一般来说，粘合力在热塑性弹性体层的情况下是用剥离试验测定的，而漆/印刷层的粘合性水平是用划棋盘方格漆附着力试验测定的。

典型地说，“剥离”是在垂直于粘合力粘接线（各材料由粘合剂粘接在一起的线）的方向上拉伸应力的体现。进而，“剥离强度”指出一种粘合剂的强度，而且定义为使粘接试样渐进性分离所需要的、沿粘接线测定的每单位试样宽度的平均力，并描述为磅/英寸宽度（其公制单位为牛顿/毫米）。

利用要么二次注塑法要么镶嵌模塑法制造的本发明各种实施方案进行了测试，以评价堆塑物的剥离强度。那些利用这些模塑方法制造的样品是在一台惯常标准拉伸试验机例如 Instron 拉伸试验机采用 L 型剥离实验（通常指 90 度剥离实验）进行剥离测试。典型的样品包括

长度为约 6 英寸、厚度为约 1/8 英寸、宽度为约 1 英寸的基材。粘附到该基材上的附加的层的宽度为约 1 英寸、厚度为约 1/8 英寸。另外，拉伸一定长度的延伸出基材末端一定距离的粘附层，或者拉伸一部分样品末端，使得一部分层不与基材相接触，使其连接到拉伸机。

通常该方法包括在水平可移动样品夹持器(例如滑板(sled)、轮或辊)的固定位置上有基材和粘附层。粘附层的延伸末端夹在拉伸机的上横动器(traverse)上，使得基材和所剥离的附加层之间成 90°角。横动器向上移动，将附加层剥离，用于基材的样品夹持器随着横动器垂直移动而水平移动，以保持剥离角恒定。随着横动器开始将粘附层从材料上剥离，则依次测量粘附因子。

典型地，进行划棋盘方格法粘附实验(DIN EN ISO2409 以及 ASTM-D3359-83 的改进方法，方法 B)，使得形成基材并随后用漆施涂。在粘附层切割 100 块小方块(约 1/16 英寸×1/16 英寸)，方法是用刮刀设备(例如 Gardco® Model P-A-T Cutter Blades, Gardco 公司制造)以 90 度切割 2 刀。小心地控制切割深度以确保切割仅穿透粘附层，而未显著延伸到基材的任何深度。一定量的合适的胶带例如 Permace1 99 带(Permace1 公司制造, New Bruswick, NJ)施加到已涂基材上切割成方块的区域，使得所有测试区域被覆盖。然后除去胶带，评估因除去胶带而导致的漆的剥片度。一种对 ASTM-D3359 测试的改进方法针对粘附实验结果分级。根据本发明的方法采用数值“0”来分级那些没有发生剥片的样品(即，甚至在切割边缘)，因此表现为最优选的粘附等级，而数值“5”赋值于那些有大于 65%剥片的情形，因此，测试的其它方面没有改变。

实施例 1-粘附到高聚氧亚甲基(聚甲醛)含量的基材的漆

表 1 给出用于实施例中的各种类型基材的组成。每种基材都涂布一种单一的漆，要么漆 I 要么漆 K，进行划棋盘方格试验、评估其结果。划棋盘方格试验结果也列于表 1 中。样品 1 代表对照组，样品 2~8 是本发明的实施例。

对照基材是一种包含 100%聚甲醛均聚物(MW=38,000)的基材(样品类型 1)。这种对照基材涂以漆 I 以形成该粘附层并按照这里所述的划棋盘方格试验进行测试。当施用胶带且随后去除时，评价 2 的值，从而显示中等附着力水平。各使用样品类型 1 基材的第二试验和第三

试验均涂以漆 K，再次进行这里所述的划棋盘方格试验，其中，分别评价 2 和 3 的值。

样品类型 2 是一种包含 90%聚甲醛均聚物 (MW=38,000) 和 10%有己二酸乙二醇酯软链段和 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯的热塑性聚氨酯的基材。施用到该基材上的粘附层是漆 K，该层当按照划棋盘方格试验测试时导致 1 的粘着力水平。

样品类型 3 是一种包含 90%聚甲醛均聚物 (MW=38,000) 和 10%聚己内酯 (MW=43,000) 的基材。施用到该基材上的粘附层是漆 K，该层当按照划棋盘方格试验测试时导致 0 的粘着力水平，意味着没有发生剥落。

样品类型 4 是一种包含 90%聚甲醛均聚物 (MW=38,000) 和 10%聚乳酸 (熔点 155℃) 的基材。施用到该基材上的粘附层是漆 K，该层当按照划棋盘方格试验测试时导致 1 的粘着力水平。

样品类型 5 是一种包含 90%聚甲醛均聚物 (MW=38,000) 和 10%有己二酸丁二醇酯软链段和 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯的热塑性聚氨酯的基材。施用到该基材上的粘附层是漆 K，该层当按照划棋盘方格试验测试时导致 0 的附着力水平。使用另一种有样品类型 5 的组成的基材进行第二试验，其中该粘附层是漆 K，从而导致 2 的附着力水平。利用一种样品类型 5 的基材进行第三试验，其中将漆 I 粘附到该基材上，得到 1 的附着力水平。

样品类型 6 是一种包含 90%聚甲醛均聚物 (MW=65,000) 和 1%有 4.5%环氧乙烷基的聚甲醛共聚物 (Mn=22,000)，1%有己二酸丁二醇酯软链段和 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯的热塑性聚氨酯、以及 8%有 154℃熔点的尼龙 66/610/6 (Mn=40,000) 的基材。粘附到该基材上的层是漆 K，该层当按照划棋盘方格试验测试时导致 0 的粘着力水平。使用另一种有样品类型 6 组成的基材进行第二试验，其中该粘附层又是漆 K，导致 0 的粘着力水平。利用一种样品类型 6 基材进行第三试验，其中将漆 I 粘附到该基材上，得到 4 的粘着力水平。在这种样品中和样品类型 7 和 8 中，漆 I 显示出与漆 K 相比降低的粘着力。相信这是漆 I 与各自实施例中使用的添加剂的不同相互作用的结果。因此，应用者需要考虑这一点。

样品类型 7 是一种包含 90%聚甲醛均聚物 (MW=65,000) 和 1%有 4.5%

环氧乙烷基的聚甲醛共聚物 ($M_n=22,000$)、1%有己二酸丁二醇酯软链段和 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯的热塑性聚氨酯、以及 8%有 116℃熔点的尼龙 66/610/612/6 ($M_n=18,000$)。粘附到该基材上的层是漆 K, 该层当先按照划棋盘方格测试时导致 0 的粘着力水平。使用另一种有样品类型 7 组成的基材进行第二试验, 其中该粘附层是漆 K, 导致 1 的粘着力水平。利用样品类型 7 的基材进行第三试验, 其中将漆 I 粘附到该基材上, 得到 3 的粘着力水平。

样品类型 8 是一种包含 90%聚甲醛均聚物($MW=65,000$)和 1%有 4.5%环氧乙烷基的聚甲醛共聚物 ($M_n=22,000$)、1%有己二酸丁二醇酯软链段和 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯的热塑性聚氨酯、以及 8%一种含有 41% PBT 硬链段/59%环氧乙烷-聚环氧丙烷软链段的热塑性聚酯聚醚弹性体的基材。在第一试验中粘附到该基材上的层是漆 K, 该层当按照划棋盘方格试验测试时导致 1 的粘着力水平。使用另一种有样品类型 8 组成的基材进行第二试验, 其中该粘附层又是漆 K, 导致 0 的粘着力水平。利用一种样品类型 8 的基材进行第三试验, 其中将漆 I 粘附到该基材上, 得到 4 的粘着力水平。

表 1

样品类型	% POM	% 非缩醛	% 其它	I	K
1	100	-	-	2	2,3
2	90	10	-		1
3	90	10	-		0
4	90	10	-		1
5	90	10	-	1	0,2
6	90	-	10	4	0,0
7	90	-	10	3	0,1
8	90	-	10	4	1,0

漆 I=一种喷涂瓷漆 1244 金属金漆 (Testor Corporation 制造)。

漆 K=TS-5 Olive Drab 漆 (Tamiya Europe GmbH 制造)。

实施例 2 粘附到低聚甲醛含量基材上的漆

在表 2 中列出了本实施例中使用的各种基材类型。表 3 中提供了划棋盘方格粘着力试验的结果。以下也提供了所使用的漆的描述。每种基材都只涂一种类型的漆，因此，每种基材都有一个单一漆层粘附到它上面。

样品类型 9 指定了包含 100%聚甲醛均聚物 (MW=65,000) 的基材。使用样品类型 9 的两种基材，其中与这种基材类型一起试验的粘附层是漆 B 和 F。

样品类型 10 指定了包含 100%聚甲醛均聚物 (MW=38,000) 的基材。试验了这种类型的各种不同基材，其中粘附到每种基材上的层是漆 F、G、H、I、J、K、L、M、N、P、Q、R、S、T、和 U 之一。

样品类型 11 指定了包含 100%核化聚甲醛均聚物 (MW=38,000) 的基材。这种类型的基材涂以漆 B，以形成该粘附层。

样品类型 12 指定了包含下列的基材：60%聚甲醛均聚物 (MW=65,000)；10%有己二酸丁二醇酯软链段和 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯的热塑性聚氨酯；和 10%挤塑级 ABS (熔体流动速率=3.9) 以及 20%苯乙烯-丙烯腈共聚物 (3.8 kg 砝码、445°F 的熔体流动速率=25 g/10 min)。这种类型的两种基材，一种涂以漆 B、另一种涂以漆 F，以形成该粘附层。

样品类型 13 指定了包含下列的基材：55%聚甲醛均聚物 (MW=38,000)；15%有己二酸丁二醇酯软链段和 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯的热塑性聚氨酯；和 30%挤塑级 ABS (熔体流动速率=3.9)。粘附到所使用的这种类型的基材上的层是漆 B、F、G、H、I、J、K、L、M、N、P、Q、R、S、T、或 U 之一。

样品类型 14 指定了包含下列的基材：55%聚甲醛均聚物 (MW=38,000) 和 15%有己二酸乙二醇酯软链段和 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯的热塑性聚氨酯；和 30%挤塑级 ABS (熔体流动速率=3.9)。本实施例中粘附到这种基材上的层是漆 F。

样品类型 15 指定了包含下列的基材：55%一种有 4.5%环氧乙烷基的聚甲醛共聚物 (Mn=22,000)；15%有己二酸丁二醇酯软链段和 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯的热塑性聚氨酯；和 30%挤塑级 ABS (熔体流动速率=3.9)。试验了这种类型的两种基材，其中每一种基材的粘附层要

么是漆 F、要么是漆 K。

样品类型 16 指定了包含下列的基材：55%一种有 1.4%环氧乙烷基的聚甲醛共聚物 ($M_n=20,800$)；15%一种有己二酸丁二醇酯软链段和 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯的热塑性聚氨酯；和 30%挤塑级 ABS (熔体流动速率=3.9)。试验了一种以漆 K 作为粘附层的单一基材。

样品类型 17 指定了包含下列的基材：55%聚甲醛均聚物 ($MW=38,000$)；5%一种有己二酸丁二醇酯软链段和 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯的热塑性聚氨酯；10%一种有 $0.7\ \mu m$ 粒度和 2%硬脂酸包衣的沉淀 $CaCO_3$ ；和 30%挤塑级 ABS (熔体流动速率=3.9)。该基材上的粘附层是漆 F。

表 2

样品类型	% POM	% 非缩醛	% 其它
9	100	-	-
10	100	-	-
11	100	-	-
12	60	10	10+20
13	55	15	30
14	55	15	30
15	55	15	30
16	55	15	30
17	55	5	10+30

表 3

样品类型	粘附的漆层															
	B	F	G	H	I	J	K	L	M	N	P	Q	R	S	T	U
9	5	5														
10		5	5	4	2	4	2,3	5	5	5	5	5	4	5	4	5
11	5															
12	2	0														
13		0	0	0	0	1	0,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14		0														
15		0					0									
16							0									
17		0														

漆名说明:

B=Rust-Oleum Hard Hat, 喷涂, 末道 ACABADO 安全蓝 V2124.

F=Aervoe-Pacific 防锈漆, 喷涂, 303 光泽安全蓝, 二甲苯, 丙酮, 溶剂油, 乙苯。

G=喷涂瓷漆, Pactra Racing Finish, RC287 鲜红, 用于 PC (Testor Corporation 制造)。

H=喷涂瓷漆, 1224 亮光绿, 石油馏出物, 液化石油推进剂 (Testor Corporation 制造)。

I=喷涂瓷漆, 1244 金属金, 醇类, 甲苯, 石油推进剂 (Testor Corporation 制造)。

J=喷涂瓷漆, 130030 Reffer Orange, 烃类推进剂, 石油馏出物, 酮类与酯类溶剂 (Testor Corporation 制造)。

K=TS-5 Olive Drab (Tamiya Europe GmbH 制造)。

L=Plasti-kote Trim Black 611, 丙酮, 二甲苯。

M=Plasti-kote Classic Lacquer 346 鲜红。

N=Plasti-kote Flexible Bumper & Trim, 1892 浅灰色底漆, 丙酮, 二甲苯, 甲苯。

以上所列的每一种漆都是气雾型喷漆。然而, 这些漆都用来作为实例, 并没有使本发明限定于气雾型喷漆的使用。

实施例 3 胶

在对照样品 18-21 中, 从市购 PVC 片材冲压出约 6 英寸长度和约

1/8 英寸厚度的 PVC 相同拉伸试条。将一个耳形部切掉，并以搭头剪切方式将狭窄中心部彼此胶合在一起，使得有约 1 英寸样品的重叠。样品 18~21 在胶合之前没有利用任何底漆。除未胶合样品外，所有样品都在胶合之前用细砂纸轻轻打磨直至将光亮表面毁坏。胶合之前，所有样品都用 C 形夹夹持 24 小时时间。

聚甲醛与聚甲醛胶合以及聚甲醛与 PVC 胶合的对照样品导致如此弱的粘合，以致它们无法进行测试。这些样品在夹到 Instron 试验机上时断裂，因为粘合力不足。

样品 22~26 包含 55%聚甲醛均聚物 (MW=65,000)；15%一种有己二酸丁二醇酯软链段和 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯的热塑性聚氨酯；和 30%挤塑级 ABS (熔体流动速率=2.5)。这些样品测试时以 0.2 英寸/分钟拉扯，而且拉扯期间无法用松弛套管扭捻。

表 4

样品	胶	底漆	应力 (max, Kpsi)	断裂应变
18 (对照)	无	无	8.4	54.9
19 (对照)	类型 B	无	6.0	5.6
20 (对照)	类型 C	无	4.2	2.5
21 (对照)	类型 D	无	5.8	4.1
22	类型 B	类型 P	5.3	31.0
23	类型 C	类型 C	5.9	40.1
24	类型 D	无	5.0	4.0
25	类型 D	类型 C	5.6	30.2
26	类型 D	类型 P	5.8	39.0
27	类型 D	类型 P	5.8	37.6

胶:

类型 B-Harvey's MP-6, #01800, 多用途-ABS、PVC、CPVC (William H. Harvey Co. 制造, Omaha NE)。

类型 C-IPS Weld-on PVC 700, #10082 (IPS Corporation 制造, Gardinia, CA)。

类型 D-Oaty #31128 CPVC Cement (Oaty Corporation 制造,

Cleveland, OH)。

底漆:

类型 C-IP Weld-on C-65 Cleaner-PVC、CPVC、ABS、苯乙烯#10204 (IPS Corporation 制造, Gardinia, CA)。

类型 P=Harvey's Purple Primer-PVC、CPVC (William H. Harvey Co. 制造, Omaha NE)。

实施例 4 堆塑

样品类型 28~36 是样品模型 (1/8 英寸 × 4 英寸 × 6 英寸) 成形的基材。然后, 将这些基材嵌入要用表 5、6 和 7 所列的热塑性弹性体镶嵌成形的、相同长度和宽度尺寸的 1/4 英寸深模型中。有粘附层的基材按照以上所述剥离试验测试。随后, 将其中若干种基材在一台不同的拉伸机上以不同的位置测试第二次。第一个位置利用一台 Instron Model 4202 (Instron Corporation, New Ulm, MN), 第二个位置利用一台 Zwick Model Z2.5 (Zwick GmbH)。

样品类型 28 是一种包含 100%聚甲醛均聚物 (MW=38,000) 的基材。

样品类型 29 是一种包含下列的基材: 90%聚甲醛均聚物 (MW=38,000); 和 10%一种有己二酸丁二醇酯软链段和 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯的热塑性聚氨酯。

样品类型 30 是一种包含下列的基材: 70%聚甲醛均聚物 (MW=65,000); 和 30%一种有己二酸丁二醇酯软链段和 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯的热塑性聚氨酯。

样品类型 31 是一种包含下列的基材: 95%一种核化聚甲醛均聚物 (MW=65,000); 和 5%一种熔体指数 55 的乙烯乙酸乙烯酯共聚物 (40%乙酸乙烯酯)。

样品类型 32 是一种包含下列的基材: 90%一种有 1.3%环氧乙烷基的聚甲醛共聚物 (Mn=28,300); 和 10%一种苯酚-甲醛热塑性树脂 (Mn=1000, Tg=80℃)。

样品类型 33 是一种包含下列的基材: 80%一种聚甲醛均聚物 (MW=38,000); 和 20%一种高抗冲聚苯乙烯 (5.0 kg 砝码和 200℃的熔体流动速率=3.5 g/10 min, ASTM D 1238)。

样品类型 34 是一种包含下列的基材: 90%一种有 1.3%环氧乙烷基

的聚甲醛共聚物 ($M_n=28,300$)；和 10%一种 67%乙烯/24%丙烯酸正丁酯/9%甲基丙烯酸的锌离子键聚合物 (熔体指数=25)。

样品类型 35 是一种包含下列的基材：50%一种聚甲醛均聚物 ($MW=38,000$)；20%一种有己二酸丁二醇酯软链段和 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯的热塑性聚氨酯；和 30%一种苯乙烯丙烯腈共聚物 (3.8 kg 砝码 445℃的熔体、流动速率=25 g/10 min)。

样品类型 36 是一种包含下列的基材：55%一种聚甲醛均聚物 ($MW=38,000$)；15%一种有己二酸丁二醇酯软链段和 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯的热塑性聚氨酯；和 30%一种挤塑级 ABS (熔体流动速率=2.5)。

这些堆塑实施例全都利用有以上指定的样品类型的基材，然而将各种堆塑材料粘附到该基材上、随后进行上述剥离试验。

实施例 4 (a) 用聚酯聚醚热塑性弹性体堆塑

在本实施例中，粘附到该基材上的堆塑层是一种有 36%硬 PBT 链段/67%软 PTMEG 链段、熔点为 190℃、肖氏 D 级硬度为 40D 的聚酯聚醚热塑性弹性体。剥离试验的结果列于以下表 5 中。

表 5

样品类型	% POM	% 非缩醛	% 其它	第一粘合结果 (磅/线英寸)	第二粘合 试验结果 (磅/线英寸)
28	100	0	0		-
29	90	10	0		-
30	70	30	0	5-15	19
31	95	5	0		-
32	90	10	0	3-6	-
33	80	20	0	2-4	-
34	90	10	0	1-3	-
35	50	20	30	5-8	-
36	55	15	30	6-12	20

实施例 4 (b) 用热塑性聚氨酯堆塑

表 6

样品类型	% POM	% 非缩醛	% 其它	粘合 (磅/线英寸)	第二粘合 试验结果 (磅/线英寸)
28	100	0	0		-
29	90	10	0		-
30	70	30	0	8-16	22
31	95	5	0		-
32	90	10	0	2-3	-
33	80	20	0	3	-
34	90	10	0		-
35	50	20	30	10	-
36	55	15	30	3-6	6

实施例 4 (c) 用苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物堆塑

表 7

样品类型	% POM	% 非缩醛	% 其它	粘合 (磅/线英寸)	第二粘合 试验结果 (磅/线英寸)
28	100	0	0		-
29	90	10	0		-
30	70	30	0	23	23
31	95	5	0	24	24
32	90	10	0		-
33	80	20	0	18	18
34	90	10	0		-
35	50	20	30	20	20
36	55	15	30	23	23