

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780031921.2

[51] Int. Cl.

B32B 7/12 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
C09J 133/14 (2006.01)
C09J 133/24 (2006.01)

[43] 公开日 2009年8月19日

[11] 公开号 CN 101511582A

[22] 申请日 2007.8.22

[21] 申请号 200780031921.2

[30] 优先权

[32] 2006.8.26 [33] DE [31] 102006040112.3

[86] 国际申请 PCT/EP2007/058699 2007.8.22

[87] 国际公布 WO2008/025703 德 2008.3.6

[85] 进入国家阶段日期 2009.2.26

[71] 申请人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 K·卢特泽勒 M·韦尔普茨

F·洛伦茨 K·休尔斯曼

R·沃谢

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 石克虎 李连涛

权利要求书4页 说明书16页

[54] 发明名称

由多层膜和以聚碳酸酯为基础的基材组成的复合件

[57] 摘要

由以下组成的复合件 I. 多层膜, 它包括下列层: a) 由聚酰胺模塑物料组成的层, 和 b) 在向内的方向上接着有, 由包括 5 - 100 重量%的共聚物的粘合促进剂组成的层, 该共聚物含有下列单体单元: 70 - 99.9 重量%的从选自丙烯酸衍生物、甲基丙烯酸衍生物、 α -烯烃和乙烯基芳族化合物中的乙烯基化合物衍生的单体单元, 和 0.1 - 30 重量%的含有选自羧酸酐基团, 环氧基团和噁唑啉基团中的官能团的单体单元, 和 II. 由聚碳酸酯模塑物料组成的基材。

1. 包括下列各层的多层膜的用途:

a) 由聚酰胺模塑物料组成的层, 和

b) 在向内的方向上接着有, 由包括 5-100 重量%的共聚物的粘合促进剂组成的层, 该共聚物含有下列单体单元:

- 70-99.9 重量%的从选自丙烯酸衍生物、甲基丙烯酸衍生物、 α -烯烃和乙烯基芳族化合物中的乙烯基化合物衍生的单体单元,

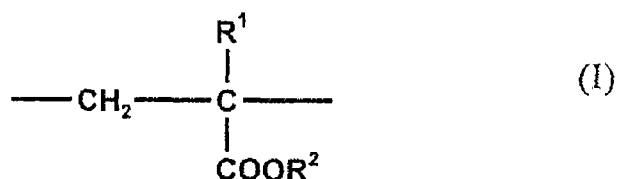
和

- 0.1-30 重量%的含有选自羧酸酐基团, 环氧基团和噁唑啉基团中的官能团的单体单元,

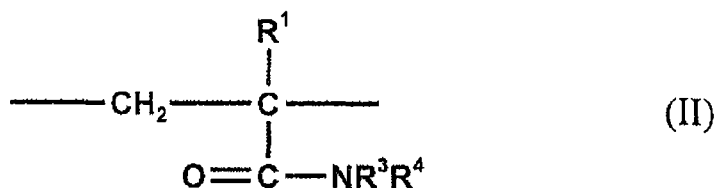
用于制备具有由聚碳酸酯模塑物料组成的基材的复合件。

2. 根据权利要求 1 的用途, 特征在于所述共聚物含有下列单体单元:

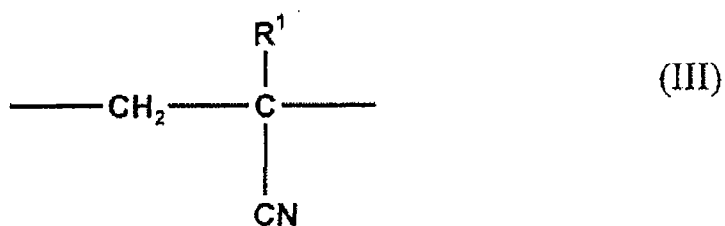
a) 70-99.9 重量%的选自具有下列通式的单元中的单体单元:



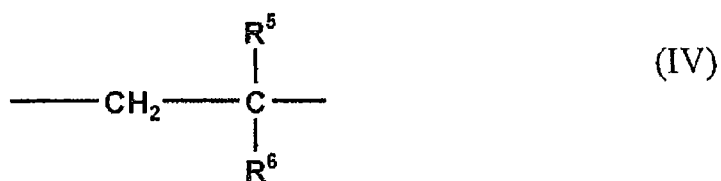
其中 $\text{R}^1 = \text{H}$ 或 CH_3 和 $\text{R}^2 = \text{H}$ 、甲基、乙基、丙基或丁基;



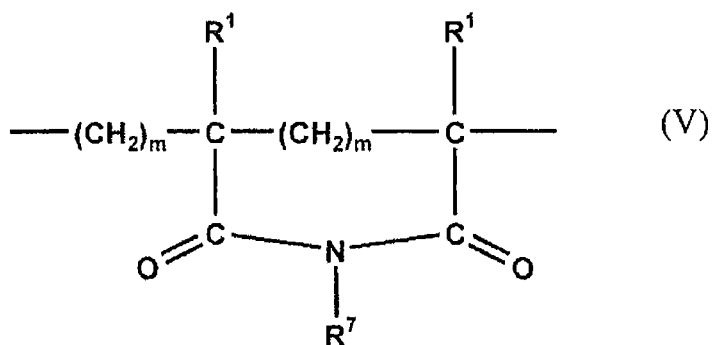
其中 R^1 如上定义以及 R^3 和 R^4 彼此独立地是 H、甲基或乙基;



其中 R¹ 如上定义;

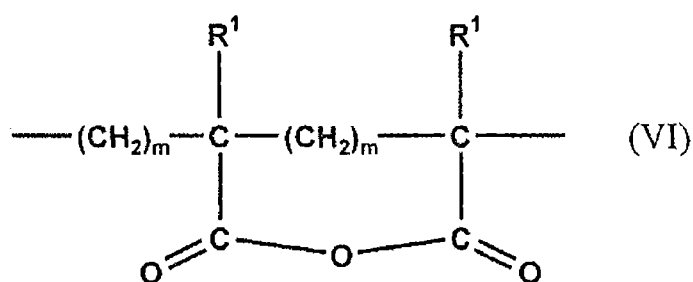


其中 R⁵ = H 或 CH₃ 和 R⁶ = H 或 C₆H₅;



其中 R¹ 如上定义以及 R⁷ = H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基和 m = 0 或 1;

b) 0.1-30 重量%的选自具有下列通式的单元中的单体单元:



- 保护层或透明涂层，和
- 可剥离的保护膜。

6. 根据权利要求 1-5 中任何一项的用途，特征在于，所述复合件是通过粘结，压制，层压，背面注塑，背面发泡或背面压制来制备的。

7. 由下列组成的复合件：

- 根据权利要求 1-6 中任何一项所使用的多层膜，和
- 由聚碳酸酯模塑物料组成的基材。

8. 根据权利要求 7 的复合件，特征在于，所述基材经成形为平坦的。

9. 根据权利要求 7 和 8 中任何一项的复合件，特征在于，它是光学构件，汽车的部件或商用交通工具的部件或是医用制品，卫生用品或卫生保健制品。

10. 用于生产根据权利要求 7-9 中任何一项的复合件的方法，特征在于，

所述复合件是通过粘结，压制，层压，背面注塑，背面发泡或背面压制由多层膜和基材生产的。

由多层膜和以聚碳酸酯为基础的基材组成的复合件

本发明涉及由多层膜和以聚碳酸酯为基础的基材组成的复合件 (Verbundteil)。

WO 2005/123384 描述了复合件, 它由多层膜和从 ABS 模塑物料 (Formmasse) 制成的部件组成。

由聚碳酸酯组成的注塑或挤出模制品 (Formteile) 已广泛使用, 这是因为聚碳酸酯具有透明性, 高的冲击强度 (Schlagzähigkeit) 和其它良好的光学和机械性能。然而, 由于聚碳酸酯缺少耐化学性和对应力开裂有显著的敏感性, 由它们组成的模制品因此不能用于其中不能可靠地排除接触到溶剂或化学品的风险的情形。

本发明的目的是消除以上缺点和提供以聚碳酸酯模塑物料为基础的对象, 这些对象对应力开裂不敏感并且具有足够的耐划性和耐磨性, 同时特别应当基本上保留透明度。

这一目的已经通过复合件来实现, 该部件由以下部分组成:

I. 包括下列各层的多层膜:

a) 由聚酰胺模塑物料组成的层, 和

b) 在向内的方向上接着有, 由包括 5-100 重量%的共聚物的粘合促进剂组成的层, 该共聚物含有下列单体单元:

- 70-99.9 重量%的从选自丙烯酸衍生物、甲基丙烯酸衍生物、 α -烯烃和乙烯基芳族化合物中的乙烯基化合物衍生的单体单元,

和

- 0.1-30 重量%的含有选自羧酸酐基团, 环氧基团和噁唑啉基团中的官能团的单体单元, 和

II. 由聚碳酸酯模塑物料组成的基材。

本发明还涉及根据 I. 的膜用于生产包括根据 II. 的基材的复合件的用途。

对于根据 I.a) 的层的聚酰胺没有限制。这里能够使用的主要是脂族均缩聚物和共缩聚物, 如 PA46、PA66、PA88、PA610、PA612、PA810、PA1010、PA1012、PA1212、PA6、PA7、PA8、PA9、PA10、PA 11 和 PA 12。(聚酰胺的标记数字对应于国际标准, 其中第一个数字给出起始

二胺的碳原子数和后一个数字给出了二羧酸的碳原子数。如果仅仅给出一个数字，这意味着起始自 α, ω -氨基羧酸或从它衍生的内酰胺；其它可参见 H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften [塑料及其性质], 从第 272 页起, VDI-Verlag, 1976)。

如果使用共聚酰胺，这些含有，例如，己二酸，癸二酸，辛二酸，间苯二酸，对苯二酸，萘-2,6-二羧酸等作为共聚用酸和，双(4-氨基环己基)甲烷，双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷，三甲基六亚甲基二胺，六亚甲基二胺等等作为共聚用二胺。还可以有作为辅助组分引入的内酰胺，如己内酰胺或月桂内酰胺，或氨基羧酸，如 ω -氨基十一烷酸。

这些聚酰胺的制备是已知的 (例如 D. B. Jacobs, J. Zimmermann, Polymerization Processes, 第 424-467 页, Interscience Publishers, New York, 1977; DE-AS 21 52 194)。

其它合适的还有聚酰胺和混合的脂族/芳族缩聚物，例如按照在 US 专利文献 No. 4 163 101、4 603 166、4 831 108、5 112 685、5 436 294 和 5 447 980 中，和在 EP-A-0 309 095 中所述。这些一般是缩聚物，它的单体选自芳族二羧酸类，如对苯二酸和间苯二酸，选自脂族二羧酸类，如己二酸，选自脂族二胺类，如六亚甲基二胺，九亚甲基二胺，十二亚甲基二胺和 2-甲基-1,5-戊二胺，以及选自内酰胺或 ω -氨基羧酸类，如己内酰胺，月桂内酰胺和 ω -氨基十一烷酸。在缩聚物中芳族单体单元的含量一般是全部单体单元总和的至少 0.1%、至少 5%、至少 10%、至少 15%、至少 20%、至少 25%、至少 30%、至少 35%、至少 40%、或至少 45% 或约 50%。这些缩聚物常常被称作“聚对苯二甲酰胺类”或“PPA”。其它合适聚酰胺是聚(醚酯酰胺)或聚(醚酰胺)；这一类型的产物例如已描述在 DE-OSS 25 23 991, 27 12 987 和 30 06 961 中。

该聚酰胺模塑物料可以包括这些聚酰胺中的一种或多种形成的混合物形式。只要其它热塑性塑料没有损害粘结能力，则能够存在至多 40 重量%的其它热塑性塑料，尤其抗冲改性橡胶，如乙烯/丙烯共聚物或乙烯/丙烯/二烯烃共聚物，聚亚戊烯基 (Polypentenylen)，聚亚辛烯基 (Polyoctenylen)，由链烯基芳族化合物与脂族烯烃或二烯烃得到的无规或嵌段构造的共聚物(EP-A-0 261 748)，或具有由玻璃化转变温度 $T_g < -10$ °C 的(甲基)丙烯酸酯橡胶、丁二烯橡胶或苯乙烯/丁二烯橡胶组成的韧性、回弹性芯的芯/壳橡胶，其中芯可以是交联的和该壳能够由苯乙烯和

/或甲基丙烯酸甲酯和/或其它不饱和单体组成(DE-OSS 21 44 528, 37 28 685)。

可以向该聚酰胺模塑物料添加通常用于聚酰胺的助剂和添加剂, 例子是阻燃剂、稳定剂、UV吸收剂、增塑剂、加工助剂、填料(尤其用于改进导电性)、纳米填料、颜料、染料、成核剂等等。所提及的试剂的计量添加量应该使得没有对所需要的性能构成任何严重损害。对于大多数的应用, 期望的是聚酰胺模塑物料在所用的层厚度下具有足够的透明性。

在一个优选的实施方案中, 从二胺、二羧酸或内酰胺(或氨基羧酸)衍生的聚酰胺的单体单元具有平均至少8个碳原子和特别优选至少9个碳原子。

对于本发明的目的, 特别合适的聚酰胺是:

- 由1,12-十二烷二酸和4,4'-二氨基二环己基甲烷得到的聚酰胺(PA PACM12), 尤其从反,反-异构体含量为35-65%的4,4'-二氨基二环己基甲烷起始的聚酰胺;

- 癸二酸或1,12-十二烷二酸和3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷组成的聚酰胺,

- PA612, PA1010, PA1012, PA11, PA12, PA1212和它们的混合物;

- 能够从下列单体组合制备的共聚酰胺:

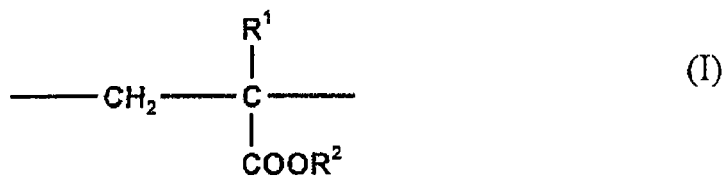
a) 65-99 摩尔%, 优选75-98 摩尔%, 特别优选80-97 摩尔%和非常特别优选85-96 摩尔%的由脂族未支化二胺和脂族未支化二羧酸组成的大体上等摩尔混合物, 其中任选地, 该混合物呈现盐的形式并且另外各二胺和二羧酸在组成的计算中各个地计数, 限制条件是, 由二胺和二羧酸组成的混合物含有平均8-12个碳原子和优选9-11个碳原子每个单体;

b) 1-35 摩尔%, 优选2-25 摩尔%, 特别优选3-20 摩尔%和非常特别优选4-15 摩尔%的由脂环族二胺和二羧酸组成的大体上等摩尔混合物。

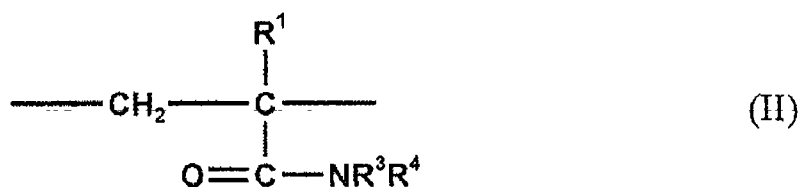
该粘合促进剂包括, 作为活性剂, 5-100 重量%, 优选10-80 重量%, 特别优选15-60 重量%和非常特别优选20-40 重量%的共聚物, 后者优选含有下列单体单元:

1. 约 70-约 99.9 重量%，优选 80-99.4 重量%，和特别优选 85-99 重量%的选自具有下式的这些单元中的单体单元：

2.



其中 $\text{R}^1 = \text{H}$ 或 CH_3 和 $\text{R}^2 = \text{H}$ 、甲基、乙基、丙基或丁基；



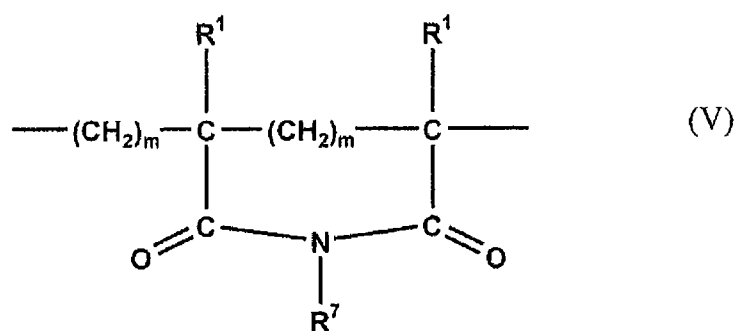
其中 R^1 如上定义以及 R^3 和 R^4 彼此独立地是 H、甲基或乙基；



其中 R^1 如上定义；

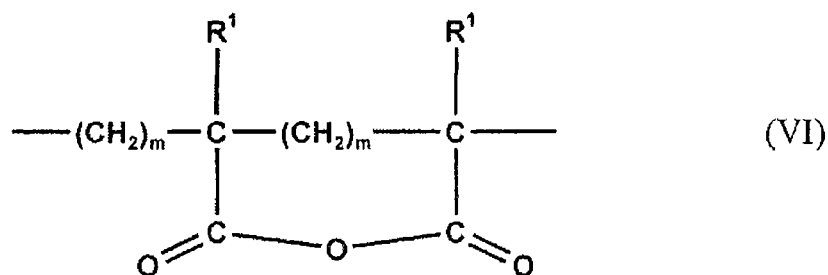


其中 $\text{R}^5 = \text{H}$ 或 CH_3 ，和 $\text{R}^6 = \text{H}$ 或 C_6H_5 ；

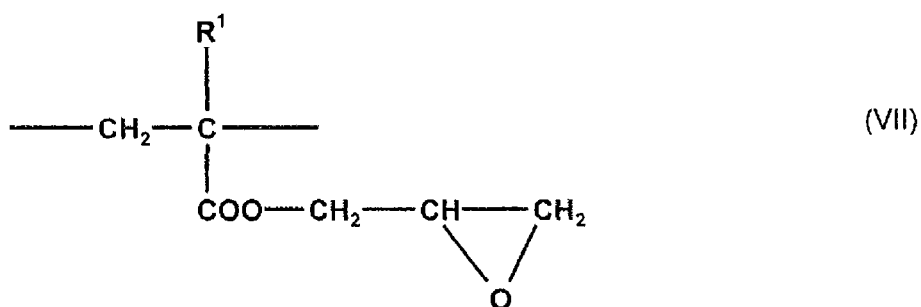


其中 R^1 如上定义, 以及 $\text{R}^7 = \text{H}$ 、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基和 $m = 0$ 或 1;

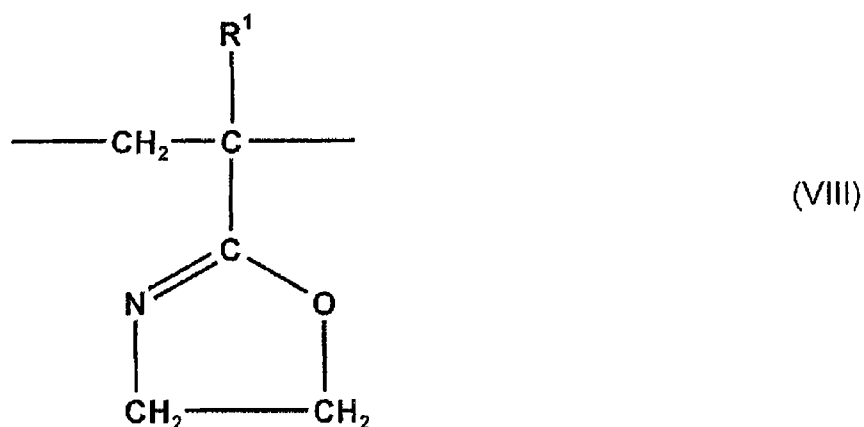
3. 约 0.1-约 30 重量%, 优选 0.6-20 重量%, 和特别优选 1-15 重量% 的选自下列通式的这些单元中的单体单元:



其中 R^1 和 m 如上定义;



其中 R^1 如上定义;



其中 R^1 如上定义。

对于取代基 R^1 - R^5 和 R^7 而言链长度的限制是基于以下事实：更长的烷基导致降低的玻璃化转变温度并且因此降低的热变形稳定性。这只有在较少的情况下才是可容忍的。

通式(I)的单元例如是从丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸正丁酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸正丙酯，或甲基丙烯酸异丁酯衍生的。

通式(II)的单元例如是从丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N-甲基丙烯酰胺，N-甲基甲基丙烯酰胺，或N,N-二甲基丙烯酰胺衍生的。

通式(III)的单元是从丙烯腈或甲基丙烯腈衍生的。

通式(IV)的单元是从乙烯，丙烯，苯乙烯或 α -甲基苯乙烯衍生的；后者能够完全地或在一定程度上被其它可聚合的芳族化合物替代，如对-甲基苯乙烯或茚，它们具有相同的作用。

如果 $m = 0$ ，则通式(V)的单元是从视需要被取代的马来酰亚胺类，如马来酰亚胺，N-甲基马来酰亚胺，N-乙基马来酰亚胺，N-苯基马来酰亚胺，或N-甲基乌头酰亚胺衍生的。如果 $m = 1$ ，则它们通过聚合物中两个相邻的通式(I)单元与氨或伯胺反应来获得，形成酰亚胺。

如果 $m = 0$ ，通式(VI)的单元是从视需要被取代的马来酸酐如马来酸酐或乌头酸酐衍生。后面这些化合物能够完全地或在一定程度上被具有相同作用的其它不饱和酸酐例如衣康酸酐替代。如果 $m = 1$ ，它们通过从聚合物中两个相邻的通式(I)单元($R^2 = H$)中消去水来衍生，产生环的闭合。

通式(VII)单元是从丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯衍生的, 以及通式(VIII)的单元是从乙烯基噁唑啉或异丙烯基噁唑啉衍生的。

共聚物中优选的是含有下列单元的各种实施方案:

A. 14-96 重量%, 优选 20-85 重量%, 和特别优选 25-75 重量%的通式(I)单元, 其中 R^2 不是 H;

0-75 重量%, 优选 1-60 重量%, 和特别优选 5-40 重量%的通式(V)单元, 其中 $m = 1$;

0-15 重量%, 优选 0-10 重量%, 和特别优选 0.1-7 重量%的通式(I)单元, 其中 $R^2 = H$;

0.1-30 重量%, 优选 1-20 重量%, 和特别优选 2-15 重量%的通式(VI)单元, 其中 $m = 1$ 。

如果存在通式(V)的单元, 则这些共聚物被称作聚丙烯酰亚胺或聚甲基丙烯酰亚胺或有时称作聚戊二酰亚胺。这些是来自于聚丙烯酸烷基酯和/或聚甲基丙烯酸烷基酯的产物, 其中两个相邻的羧酸酯基团进行反应得到环状酰亚胺。该酰亚胺优选是用氨或用伯胺例如甲基胺在水存在下形成的, 以及通式(VI)的单元和视需要通式(I)的单元, 其中 $R^2 = H$, 附随地经由水解来生产。该产物是已知, 它们的制备方法也是已知的 (Hans R. Kricheldorf, Handbook of Polymer Synthesis, A 部分, Verlag Marcel Dekker Inc. New York-Basel-Hongkong, 从第 223 页起, H. G. Elias, Makromoleküle [大分子], Hüthig und Wepf Verlag Basel-Heidelberg-New York; US 2 146 209 A; US 4 246 374)。如果水仅仅用于反应, 则该产物是通式(VI)的单元以及, 任选地, 酸单元(I)经由水解, 没有酰亚胺单元(V)的形成。

B. 10-60 重量%, 优选 15-50 重量%和特别优选 20-40 重量%的通式(IV)单元;

39.9-80 重量%, 优选 44.9-75 重量%和特别优选 49.9-70 重量%的通式(III)单元;

0.1-30 重量%, 优选 0.6-20 重量%和特别优选 1-15 重量%的通式(VI)单元, 其中 $m = 0$ 。

这一类型的共聚物可以按照已知方式通过例如脂族不饱和芳族化合物, 不饱和羧酸酐, 以及丙烯腈或甲基丙烯腈的自由基引发的共聚合

反应来获得。

C. 39.9-99.9 重量%，优选 49.9-99.4 重量%和特别优选 59.9-99 重量%的通式(I)单元；

0-60 重量%，优选 0.1-50 重量%和特别优选 2-40 重量%的通式(IV)单元；

0.1-30 重量%，优选 0.6-20 重量%和特别优选 1-15 重量%的通式(VI)单元，其中 $m = 0$ 。

这一类型的共聚物可以按照已知方式通过丙烯酸、甲基丙烯酸和/或它们的酯，以及视需要脂族不饱和芳族化合物或烯烃和不饱和羧酸酐的自由基引发的共聚合反应来获得。

D. 25-99.8 重量%，优选 40-98.4 重量%和特别优选 50-97 重量%的通式(I)单元；

0.1-45 重量%，优选 1-40 重量%和特别优选 2-35 重量%的通式(III)单元；

0.1-30 重量%，优选 0.6-20 重量%和特别优选 1-15 重量%的通式(VI)单元，其中 $m = 0$ 。

这一类型的共聚物可以按照已知方式通过丙烯酸、甲基丙烯酸和/或它们的酯，丙烯腈或甲基丙烯腈和不饱和羧酸酐的自由基引发的共聚合反应来获得。

E. ABS 聚合物，它含有 0.1-30 重量%，优选 0.6-20 重量%，和特别优选 1-15 重量%的通式(VI)单元，其中 $m = 0$ 。这些能够聚合到链中或能够接枝到链上。

F. 0-99.9 重量%，优选 0.1-99.4 重量%，和特别优选 2-99 重量%的选自其中 R^2 不是 H 的通式(I)，和(III)当中的单元，

0-60 重量%，优选 0.1-50 重量%，和特别优选 2-40 重量%的通式(IV)单元，

0.1-30 重量%，优选 0.6-20 重量%，和特别优选 1-15 重量%的通式(VII)单元。

G. 0-99.9 重量%，优选 0.1-99.4 重量%，和特别优选 2-99 重量%的选自其中 R^2 不是 H 的通式(I)，和(III)当中的单元，

0-60 重量%，优选 0.1-50 重量%，和特别优选 2-40 重量%的通式(IV)单元，

0.1-30 重量%，优选 0.6-20 重量%，和特别优选 1-15 重量%的通式 (VIII)单元。

该共聚物在每一情形中均可含有其它附加的单体单元，如从马来酸二酯，从富马酸二酯，从衣康酸酯，从乙酸乙烯酯衍生的那些单体单元，只要所希望的粘合促进作用基本上没有由此受损害就行。

在一个实施方案中，该粘合促进剂可以完全地由共聚物组成；在该共聚物的一种变型中，该共聚物包括抗冲改性剂，例如丙烯酸酯橡胶。

在第二个实施方案中，该粘合促进剂包括 5-99.9 重量%，优选 10-80 重量%，特别优选 15-60 重量%，和更特别优选 20-40 重量%，的该共聚物，以及 0.1-95 重量%，优选 20-90 重量%，特别优选 40-85 重量%，和更特别优选 60-80 重量%，的聚碳酸酯，聚(甲基)丙烯酸烷基酯，SAN (苯乙烯-丙烯腈共聚物)，MBS (甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物，例如从 Röhm GmbH 获得的 CYROLITE[®])和/或 ABS。

在第三个实施方案中，该粘合促进剂包括 5-99.9 重量%，优选 10-80 重量%，特别优选 15-60 重量%，和更特别优选 20-40 重量%，的该共聚物，以及 0.1-95 重量%，优选 20-90 重量%，特别优选 40-85 重量%，和更特别优选 60-80 重量%，的混合物，该混合物由聚酰胺和选自聚(甲基)丙烯酸烷基酯，聚碳酸酯，SAN，MBS 和 ABS 中的聚合物按照 99.9:0.1-0.1:99.9，优选 70:30 到 10:90 的重量比组成。

在附加的实施方案中，除了该共聚物之外，该粘合促进剂能够包括不损害对聚酰胺层和对基材的粘合性的其它合适聚合物。

该粘合促进剂能够包括常用的助剂和添加剂，例如阻燃剂，稳定剂，增塑剂，加工助剂，染料，颜料等等。所提及的试剂的计量添加量应该使得没有对所需要的性能构成任何严重损害。

根据权利要求的粘合促进剂在聚酰胺层和基材之间实现牢固的粘合作用。

取决于应用，除了根据本发明存在的由聚酰胺模塑物料组成的层和根据权利要求的粘合促进剂之外，所述膜还可以包括附加层，例如支撑层，该支撑层是在基材侧面之上且优选由在聚合物组成上与基材基本上一致的聚碳酸酯模塑物料组成，或由 MBS 模塑物料、ABS 模塑物料或聚(甲基)丙烯酸烷基酯模塑物料组成，和着色层，附加聚酰胺层(例如呈

现载体层的形式), 和/或保护层或透明涂层。

该着色层能够是漆层; 然而, 根据现有技术, 它优选由着色的热塑性塑料层组成。该热塑性塑料层可以与根据 I.a) 的层相同。在附加的实施方案中, 该着色层能够在根据 I.a) 的层之后, 向着外部或向着内部。视需要, 和如果由于应用技术原因而需要的话, 该膜被向着外部的透明涂层覆盖, 例如为了确保该着色具有所期望的(着色)深度作用。能够使用的着色剂的例子是有机染料, 无机或有机颜料, 或金属闪光片。

该透明涂层能够, 例如, 根据现有技术, 由聚酰胺, 丙烯酸酯聚合物, 氟聚合物, 或它们的混合物组成。它被希望提供所需求的表面视觉性质并保护在其之下的各个层。它还可以是, 例如, 以聚氨酯为基础的清漆。漆形式的保护层也能够根据现有技术进行改性, 以便提高抗划性。此外, 也能够通过真空沉积方法在构件上产生保护层。

如果该透明涂层是聚酰胺, 则特别有可能的是使用以上提及的聚酰胺作为特别适合于根据 I.a) 的层。

该透明涂层能够任选地具有透明色, 但优选是未着色的。

载体层是这样的层, 它的厚度给予膜更高的强度。

在运输或组装过程中提供保护作用的以及在复合件的生产之后剥离的一种可剥离保护膜也能够被层压到成品的多层膜上。

在一个优选的实施方案中, 根据 I.a) 的层, 着色层和/或载体层包括模塑物料, 该模塑物料包括聚醚酰胺或聚醚酯酰胺, 以及优选以具有 6-18 个和优选 6-12 个碳原子的线型脂族二胺为基础, 以具有 6-18 个和优选 6-12 个碳原子的线型脂族或芳族二羧酸为基础以及以具有平均大于 2.3 个碳原子/每个氧原子和具有 200-2000 的数均分子量的聚醚为基础的聚醚酰胺或聚醚酯酰胺。这一层的模塑物料能够包括其它共混组分, 例如具有羧基或羧酸酐基团或环氧基的聚丙烯酸酯或聚戊二酰亚胺, 含有官能团的橡胶, 和/或聚酰胺。这一类型的模塑物料是现有技术; 它们例如已描述在 EP 1 329 481 A2 和 DE-OS 103 33 005 中, 该文献被明确引入这里供参考。为了确保对于向着外部或向着内部所存在的任何后续聚酰胺层提供良好的层粘合性, 有利的是, 这里聚酰胺弹性体的聚酰胺部分是由与在聚酰胺层的组分当中的一种之中使用的那些(单体)相同的单体。然而, 这对于实现良好的粘合作用不是必不可少的。作为聚酰胺弹性体的替代, 根据 I.a) 的层、着色层和/或载体层也能够除了聚酰胺之

外还包含常用抗冲改性橡胶。这些实施方案的优点是，在很多情况下在背面注塑(Hinterspritzen)之前不需要作为单独步骤的膜的热成形，因为背面注塑同时让膜经历成形过程。

根据本发明使用的膜的有用的层排列的例子，在各情况下从外部到内部(向着基材)，是：

- a) 根据 I.a 的层/根据 I.b)的层
- b) 根据 I.a 的层/根据 I.b)的层/由聚碳酸酯组成的层
- c) 透明涂层/作为着色层的根据 I.a)的层/根据 I.b)的层
- d) 透明涂层/着色层/根据 I.a)的层/根据 I.b)的层
- e) 透明涂层/载体层/根据 I.a)的层/根据 I.b)的层
- f) 透明涂层/着色层/载体层/根据 I.a)的层/根据 I.b)的层
- g) 透明涂层/着色层/载体层/根据 I.a)的层/根据 I.b)的层/由聚碳酸酯组成的层

在一个优选的实施方案中，多层膜的厚度是 0.02-1.2 mm，特别优选 0.05-1 mm，非常特别优选 0.1-0.8 mm，和更非常特别优选 0.2-0.6 mm。在这里一个优选的实施方案中，粘合促进层的厚度是 0.01-0.5 mm，特别优选 0.02-0.4 mm，非常特别优选 0.04-0.3 mm，和更非常特别优选 0.05-0.2 mm。该膜利用已知方法生产，例如经由挤出法，或对于多层体系的情况，经由共挤出法或层压法。视需要，它然后进行成形过程。

膜与基材之间的整体结合作用能够例如通过粘结，压制，层压，挤出，背面注塑，背面发泡或背面压制来产生。在膜和基材之间形成结合之前，膜也能够进行加工或进行成形过程，例如经由热成形或其它过程。表面能够，例如，通过压花来结构化 (strukturiert)。表面的结构化也是在膜的挤出情形中可能的上游步骤，例如通过专门设计的辊来进行。所形成的复合件然后经历成形过程。

基材由模塑物料组成，后者包括聚碳酸酯作为主要成分。根据本发明，合适的聚碳酸酯含有属于二酚类的碳酸二酯的单元。这些二酚类能够是例如下列这些：

氢醌，间苯二酚，二羟基联苯，双(羟苯基)链烷烃，双(羟苯基)环烷烃，双(羟苯基)硫醚，双(羟苯基)醚，双(羟苯基)酮，双(羟苯基)砜，双(羟苯基)亚砜， α, α' -双(羟苯基)二异丙苯和它们的环上烷基化或环上卤化的衍生物或 α, ω -双(羟苯基)聚硅氧烷。

优选的二酚类的例子是 4,4'-二羟基联苯, 2,2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚 A), 1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷, 1,1-双(4-羟苯基)环己烷, 2,4-双(4-羟苯基)-2-甲基丁烷, 1,1-双(4-羟苯基)-1-苯乙烷, 1,1-双(4-羟苯基)-对-二异丙基苯, 1,3-双[2-(4-羟苯基)-2-丙基]苯, 2,2-双(3-甲基-4-羟苯基)丙烷, 2,2-双(3-氯-4-羟苯基)丙烷, 双(3,5-二甲基-4-羟苯基)甲烷, 2,2-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷, 双(3,5-二甲基-4-羟苯基)砜, 2,4-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-甲基丁烷, 2,2-双(3,5-二氯-4-羟苯基)丙烷和 2,2-双(3,5-二溴-4-羟苯基)丙烷。

双酚类能够单独使用或以彼此混合物形式使用。该双酚类可从文献中获知或能够由文献中已知的方法制备(参见, 例如, H. J. Buysch 等人, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, New York 1991, 第 5 版, 第 19 卷, 第 348 页)。

对于本发明的目的, 该术语聚碳酸酯包括聚酯碳酸酯。这些由至少一种双酚, 至少一种芳族二羧酸和碳酸组成。从芳族二羧酸得出的含量总计至多 60 摩尔%, 至多 50 摩尔%, 至多 40 摩尔%, 至多 30 摩尔%, 至多 20 摩尔%, 或至多 10 摩尔%, 以从芳族二羧酸和碳酸得出的含量的全部为基础。合适芳族二羧酸的例子是邻苯二酸, 对苯二酸, 间苯二酸, 叔丁基间苯二酸, 联苯-3,3'-二羧酸, 二苯醚-4,4'-二羧酸, 二苯砜-4,4'-二羧酸, 二苯甲酮-3,4'-二羧酸, 2,2-双(4-羧基苯基)丙烷和三甲基-3-苯基茚满-4,5-二羧酸。在这些之中, 优选使用对苯二酸和/或间苯二酸。

根据本发明所使用的聚碳酸酯是通过已知的方法制备的, 例如通过相界面方法, 或通过熔融酯交换方法。它们的重均分子量 M_w (由凝胶渗透色谱法测定和使用聚苯乙烯标准物校正)是 5000-200 000, 优选 10 000-80 000 和特别优选 15 000 到 40 000。

聚碳酸酯模塑物料能够包括常用的添加剂, 如填料, UV 稳定剂, 热稳定剂, 抗静电剂, 颜料, 增强材料, 脱模剂, 流动剂和/或阻燃剂。它能够另外包括, 以聚合物的全部量为基础, 低于 50 重量%, 优选低于 40 重量%, 特别优选低于 30 重量%, 和非常特别优选低于 20 重量%, 的其它聚合物, 如聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚对苯二甲酸丁二醇酯, 由环己烷二甲醇、乙二醇和对苯二甲酸得到的聚酯, 由环己烷二甲醇和环己烷二羧酸得到的聚酯, ABS, MBS, 聚(甲基)丙烯酸烷基酯, SAN,

苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物, 聚苯乙烯(非晶态或间同立构的), 聚醚酰亚胺, 聚酰亚胺, 聚砜, 多芳基化合物(例如以双酚 A 和间苯二酸/对苯二酸为基础)。相容剂(Verträglichkeitsvermittel)的添加在某些情况下是有用的。

在一个优选的实施方案中, 作为根据权利要求的膜用作光学构件的覆盖层。这些的例子是散光板, 前灯玻璃, 尾灯玻璃, 透镜, 棱镜, 眼镜玻璃, 显示器, 显示器的装饰性构件, 任何类型的面板, 和移动电话外壳。

在另一个优选实施方案中, 根据权利要求的膜被用作膜复合材料(用于在汽车和商用交通工具之上和之中的表面的设计或装饰)的覆盖层, 其中膜对基材有粘结作用。相应设计的构件能够以成形为平坦的, 例如车身部件, 如车顶模块, 车轮挡泥板, 发动机罩或车门。能够使用的其它实例是这样一些实施方案, 其中生产出具有或多或少弯曲度的长形组件, 例如包覆层(Verkleidung), 如已知为在汽车上的 A 柱的包覆层, 或者任何类型的装饰性和覆盖用的条材, 例如无线电设备覆盖件。门槛的保护用包覆层是另一个例子。除了在汽车外部领域的应用之外, 内部构件的组分也能够有利地通过本发明的膜来装饰, 尤其装饰用元件如条材和面板, 因为抗冲击性和对化学品如清洗组合物的抵抗性也是在内部构件中的要求。

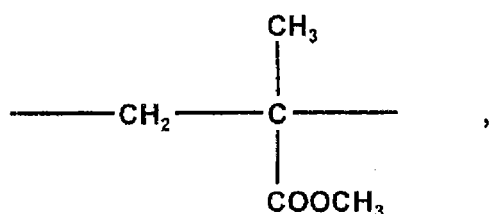
该膜能够另外用作, 例如, 对于污垢、紫外线辐射、风化作用、化学品或磨损作用的保护膜, 用作在车辆之中, 在家庭用品中, 在地板、通道或帐篷之上和在建筑物之上的阻隔膜, 或用作装饰效果的载体, 例如用于运动设备、船、飞机的表面涂层, 或用于家庭用品中或在建筑物上的表面涂层。这里的其它实例是医用制品, 卫生制品和卫生保健制品, 例如剃须刀, 电动牙刷, 以及医疗设备和构件。

下列实施例用于举例说明本发明。下列材料用于实施例中:

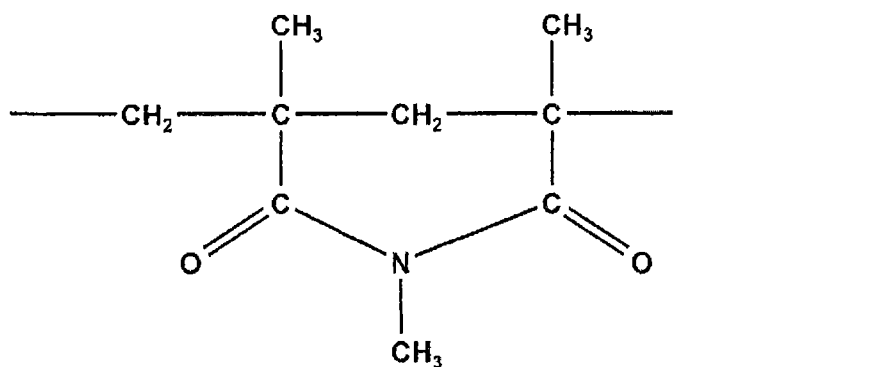
PA PACM12:	TROGAMID [®] CX7323 (Degussa GmbH)
PA12:	根据 ISO 307 测得的相对溶液粘度 η_{rel} 是 2.1 的类型
PA1012:	相对溶液粘度 η_{rel} 是 2.1 的类型

PA1010: 相对溶液粘度 η_{rel} 是2.0的类型
 粘合促进剂(HV): 共聚物, 它的组成是

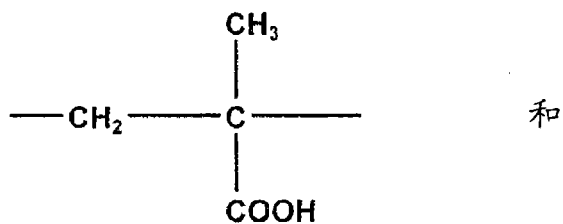
a) 57重量%的以下通式的单体单元



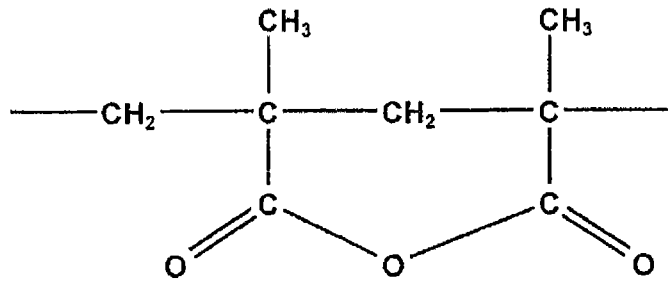
b) 30重量%的以下通式的单体单元



c) 3重量%的以下通式的单体单元



d) 10重量%的以下通式的单体单元



该共聚物, 聚甲基丙烯酰亚胺, 能够通过聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的熔体与甲基胺水溶液之间, 例如在挤出机中, 的反应来制备。

PC: LEXAN[®] 101 R (GE Plastics)

该多层膜是在抽出速度为 2.0 m/min 的 Collin 装置上生产的。各个挤出层被合并并穿过压延机。膜的宽度是 24 cm; 聚酰胺层的厚度是约 180 μm 和粘合促进层的厚度是约 240 μm。

背面注塑是在 Engel 650/200 型机器上通过使用 90℃ 的模具温度和 310℃ 的物料温度来进行的。这里的膜被裁剪成 100 mm × 150 mm 格式并被放入到模具(105 mm × 150 mm × 0.8-10 mm 片材)中。背面注塑的片材的厚度是 3 mm, 包括膜在内。

为了对比测量, 相应地生产由 PC 组成的类似片材, 但没有膜。

下列性能是在复合片材的膜侧边上和在由 PC 组成的对比片材上测量的:

- 通过摩擦轮方法(Taber)测定的耐磨性, 根据 DIN 53 745;
- 根据 ASTM 3363 的铅笔硬度;
- 耐化学品性(相应试样的片材在完全接触条件下在 20℃ 下贮存 24 小时; 这些片材被竖立放置于玻璃烧杯中, 然后视觉上评价表面)。

结果示于表 1 中。

表 1: 本发明的实施例 1-4 和对比实施例 A; 试验结果

实施例	1	2	3	4	A
膜 基材	PA PACM12/HV PC	PA12/HV PC	PA 1012/HV PC	PA 1010/HV PC	- PC
重量分析法的 耐磨损性 [mg/100 U]	10	8	9	9	22
铅笔硬度 ^{a)}	2B	B	B	B	6B
耐化学品性:					
乙醇	+ ^{b)}	+ ^{b)}	0 ^{c)}	0 ^{c)}	- ^{d)}
丙酮	+ ^{b)}	+ ^{b)}	+ ^{b)}	+ ^{b)}	- ^{e)}

a) 软到硬的标度: 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H

b) 没有变化

c) 软化, 另外对于裂纹或透明性而言没有有害的变化

d) 部分表面侵蚀; 在那些部位上有可辨别的雾度

e) 严重的表面侵蚀, 从透明到白色变化的光学性质

当尝试以机械方式分离该复合物时, 在实施例 1-4 中发现在层界面上的坚固粘合性。在全部情况下, 所得到产品没有分离, 而是膜层的内聚破坏。