

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 3/32

[12] 发明专利申请公开说明书

B29C 43/30 B32B 31/30

B29C 45/14 B29C 45/16

[21] 申请号 98811846.7

[43] 公开日 2001 年 1 月 17 日

[11] 公开号 CN 1280593A

[22] 申请日 1998.12.2 [21] 申请号 98811846.7

[30] 优先权

[32] 1997.12.5 [33] DE [31] 19753972.6

[32] 1998.3.25 [33] DE [31] 19813001.5

[86] 国际申请 PCT/EP98/07749 1998.12.2

[87] 国际公布 WO99/29766 德 1999.6.17

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.5

[71] 申请人 罗姆有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 U·纳姆里克 K·霍夫曼 P·考伯

H·施米特 H·维特

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

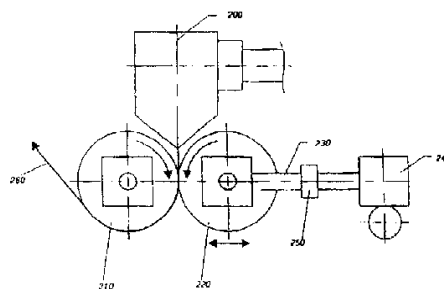
代理人 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图页数 3 页

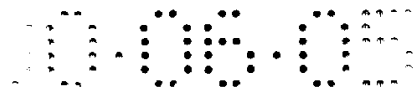
[54] 发明名称 表面硬化的、可以“膜嵌入模塑”法操作的双面高光泽无凝胶体 PMMA 膜的生产工艺

[57] 摘要

按 DE19544563 的冲击韧性整理的 PMMA 模料加工成表面硬化的、可以“模具内膜装饰”法加工的高光泽和几乎无凝胶体的膜。熔体由挤出机产生,经柔性唇形喷嘴供到本发明的压光机,设计该压光机以在辊隙产生特别高的锁合力。压光辊是弯曲面的。该膜用于有价值热塑性模制件的表面装饰。

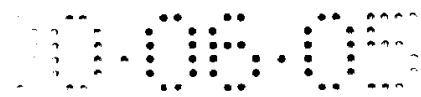


ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 借助特殊的压光辊法制备厚度 $80 - 30 \mu\text{m}$ 两面光泽的热塑性塑料膜的方法，其特征是，设计的压光机用于在辊隙产生高锁合力。
2. 按权利要求 1 的借助特殊的压光辊法制备厚度 $80 - 300 \mu\text{m}$ 两面光泽的热塑性塑料膜的方法，其特征是，塑料最佳热成形时的温度范围至少 15K 。
3. 按权利要求 1 的借助特殊的压光辊法制备厚度 $80 - 300 \mu\text{m}$ 两面光泽的热塑性塑料膜的方法，其特征是，凝固温度和最佳热成形温度范围的温差最大为 50K 。
4. 借助特殊的压光辊法制备厚度 $80 - 300 \mu\text{m}$ 两面光泽的热塑性塑料膜的方法，其特征是，热塑性塑料是聚甲基丙烯酸甲酯或聚碳酸酯。
5. 按权利要求 1 的借助特殊的压光辊法制备厚度 $80 - 300 \mu\text{m}$ 两面光泽的热塑性塑料膜的方法，其特征是，热塑性塑料是 PMMA。
6. 按权利要求 1 的方法，其特征是，辊是弯曲面的。
7. 按权利要求 1-6 的方法制的膜的用途，作为注塑模制件的装饰膜。
8. 由注塑热塑性模料形成的物体，其特征是，装饰有按权利要求 1-6 的一种方法制备的膜。
9. 按权利要求 8 的物体，其特征是，热塑性模料是透明的模料。
10. 按权利要求 7-9 之一的物体，其特征是，按权利要求 1-6 制备的膜在用作注塑模件的装饰膜之前与热塑性载体材料层合。
11. 按权利要求 1-6 的方法制备的膜的用途，作为挤塑模制件的装饰膜。
12. 按权利要求 1-6 的方法制备的膜的用途，作为挤塑成型模制件的装饰膜。



说 明 书

表面硬化的、可以“膜嵌入模塑”法操作的
双面高光泽无凝胶体 PMMA 膜的生产工艺

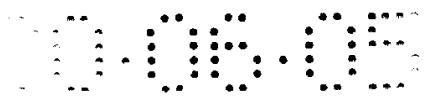
如果想用印花聚甲基丙烯酸甲酯膜 (PMMA) 装饰注塑模制件, 为了使印花达到一定的“立体效果”, 要使用厚度范围 80 - 300 μm 的 PMMA 膜。装饰时, 将与热塑性载体材料共层合的印花 PMMA 膜预成型并冲压成所需的几何形状, 置于注塑模具中并补注射 (hinterspritzen), 或者将印花 PMMA 膜作为卷材 (Rollenware) 送入注塑模具中并补注射。补注射是在印花面进行, 使印花用含紫外线吸收剂的 PMMA 膜保护。补注射时例如采用下列的热塑性塑料和聚合物共混物: ABS、PC/ABS 共混物、PVC、PC、PC/ASA 共混物, PP、PP 共混物。

装饰时, 将印花的膜状模制件 (任选预成型) 放入注塑模具中并补注射, 或者印花的 PMMA 膜作为卷材送入注塑模具中并补注射, 或者 PMMA 膜层合在热塑性载体材料上, 并 (任选预成型) 放入注塑模具中并补注射。作为与本发明的印花膜层合的载体材料例如应用下列的热塑性塑料: ABS、聚碳酸酯 - ABS 共混物、ABA (丙烯酸酯/苯乙烯/丙烯腈共聚物)、聚碳酸酯/ASA 共混物, 聚烯烃类例如聚乙烯、聚丙烯、PVC 和含聚亚苯基的共混物。所有的热塑性材料都可用玻璃纤维或无机填料增强。

PMMA 膜起到保护涂料的功能。与用保护涂料保护的或直接印花的或用转移法印花 (热转移、水性转移) 的注塑件不同, 用印花 PMMA 膜的表面装饰有下列优点:

- 成本明显降低 (表面整理和装饰一步完成)
- 工艺中无溶剂
- 无昂贵的投入和环境负担
- 印花图案更换简单
- 图案精度较高。

与注塑工艺一起, 用印花膜装饰热塑性模制件, 通常称为“模具内



膜装饰(In-Mould-Film-Decoration)”。这一工艺的最有名形式是所谓的“嵌入模塑”。对此,将装饰性印花的 PMMA 膜与热塑性载体材料共层合以提高刚性。这里优使用 ABS、ASA、PC、PVC、PP、PPE 以及这些材料的共混物。

膜层合体用热成型法成形和冲压成所需的几何形状。预成形体接着送到补注射工艺制成真正的模制品。为此,将预成形体,大部分是自动地,送入注塑模具内,用热塑性塑料补注射。补注射时优选使用 ABS、ASA、PC、PVC、PP、PPE 以及这些材料的混合物。如果所用载体材料足够厚的话,可省略补注射并将未成形的冲压或裁切的层合体直接用作模制品。

由于有很合理的工艺控制和快速更换图案的可能性,“模具内膜装饰法”给操作工人或模制品生产商提供了替代复杂的传统工艺的可能性。

例如可以用透明热塑性塑料补注射以透明弹性涂料印花的 PMMA 膜,以极合理的方式用于制造汽车后灯覆盖物。作为透明热塑性塑料优选采用 PMMA 模塑料、SAN、聚苯乙烯模塑料、聚碳酸酯以及 PMMA/SAN 共混物。

这一工艺提供了快速更换图案的可能性,而不必制造费钱的新的多部件注塑模具。此外,也可省去对用于多部件注塑体昂贵 PMMA 模塑料的昂贵染色。

在这一应用领域,“模具内膜装饰法”可允许制造复杂的汽车车身外部件,可任选含有后灯覆盖物作为功能面。

任选地,用透明弹性涂料印花的 PMMA 膜在此应用中在模制品制造步骤之前,可补注射透明的热塑性载体材料,以提高刚性保护涂层免受补注射时所用热塑性材料在高压下的热熔体的影响。

“模具内膜装饰法”的一个特别的、极经济操作的实施形式使用一体的成型/补注射模具,在工艺中利用这种模具,基于作为卷材的印花膜既可进行膜的成型又可实施补注射。这一工艺一般叫作“膜嵌入模塑法”。

借“模具内膜装饰法”使用 PMMA 膜装饰注塑模制品时,对 PMMA 的膜材料要求很高:

- 压延工艺中有好的加工性,即足够的延展性
- 高的表面硬度(至少达到铅笔硬度 HB),以避免划伤 PMMA 膜装饰的



模制件

- ≥ 120 的高表面光泽度(测量方法按 DIN67530)
- 水汽影响下低浑浊度, 雾度 $<2\%$, 按照第 17 页所述方法,
- $<1.5\%$ 的低表面浑浊度
- 凝胶体数极低, 最多 1 个凝胶体/ 200cm^2
- 耐候性好; 可与标准 PMMA 相比
- 有足够的紫外光吸收; 在 290 - 370nm 之间范围的紫外吸收 $<1\%$

DE 3842796 (Röhm GmbH)描述了基于 PMMA 模塑料的 PMMA 膜, 有低的弹性体粒度和高的弹性体比例。本发明的膜在参数“表面硬度”方面利用这一模塑料制不出来。

W096/30435 和 EP 763560 (Mitsubishi Rayon)描述了最多厚 0.3mm 的 PMMA 膜的制造, 是基于一定的 PMMA 组成: 基于有一定粒径的聚丙烯酸丁酯的冲击韧性改性剂以及 PMMA 基体聚合物 III 并(任选地)加入熔体强度改性剂(聚合物 I)。

该膜的生产是采用单辊工艺(所谓的骤冷辊熔体浇注工艺), 其中热塑性熔体在冷却和硬化阶段与单个金属辊接触和冷却。应强调指出, 热塑性熔体在制备所要求厚度范围的膜时不能在两金属辊之间成型。

这一工艺相对两辊工艺有明显的缺点, 对膜的质量有相当大的影响。冲击韧性改性的 PMMA 模塑料大致趋于形成的凝胶体, 在单个骤冷辊上成型时相对于两辊(压光)工艺没有压在膜表面下, 因而作为视觉缺陷可看到。这在下面的挤压工艺中制造装饰膜时会有特别不利的影晌, 其中明显可见的缺陷处会在凝胶体区域出现。此外, 与骤冷辊相对的在空气中自由冷却的膜表面有明显的表面浑浊度, 这是由于弹性体粒子和 PMMA 基体强弱不同的体积收缩引起的。这样, 产生了明显的“峰谷”表面结构, 使光散射并从而引起不利的浑浊效果。

DE19544563 (Röhm GmbH)描述了制备本发明的膜所用的冲击韧性 PMMA 模塑料。

DE 4018530 (Röhm GmbH)描述了由玻璃化转变温度 $>50^\circ\text{C}$ 的热塑性塑料生产厚度小于 1mm 的实心板或膜的方法。平整光滑度通过在连续带上

引导膜达到。得到的板或膜中几乎没有定向和双折射。

EP659829 (Rohm GmbH) 公开了全天候膜和被其涂层的模制体，该膜除防护气候的影响外，还有吸收紫外线的功能。它由 PMMA 硬质相和韧相所构成，其中紫外线吸收剂在硬质相中。

EP391193 (Bayer AG) 公开了一种厚度小于 0.6mm、两面光泽、光学上各向同性的挤塑膜的生产方法，该膜

1. 通过挤塑和随后在涂漆弹性辊和高光泽钢辊之间研光来生产，或者

2. 分两个挤塑步骤成型，其中第一步是通过挤塑和随后在一压光的弹性辊和高光泽钢辊之间研光生产一种一面高光泽和另一面无光泽的膜。在第二挤塑步骤中，将第一步制的膜在其无光泽面用同样热塑性塑料的熔体涂层，得到的涂层膜再次在高光泽钢辊和压光的弹性辊之间研光，其中涂层膜的高光泽面对着压光弹性材料制的辊。

技术上既复杂又会引起生产成本极高的两种方法考虑到实际的技术状况，使得在两个高光泽钢辊之间生产两面光泽膜由于极高的和难于控制的辊隙应力而认为不可实现。

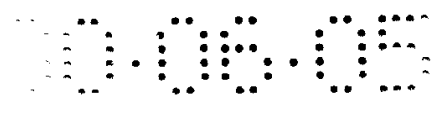
方法 1 的缺点是，无法实现工艺规模化，因为橡胶辊上的涂层在高熔融温度影响下会很快变脆。为避免高熔融温度的影响，涂层的橡胶辊可在水浴中冷却，但水分会导致对膜表面质量的不利影响。

方法 2 的经济性是最不利的，因为膜制备须分成两个挤塑步骤来完成。此外，用熔体对膜挤塑涂覆和接下来的研光，尤其在本发明所要求的厚度范围，会导致不利的表面性能。

EP195075 (Exxon) 公开了一种由 10 - 85%重量弹性体和 90 - 15%重量聚烯烃生产膜的方法，其中将挤出的幅面在其软化点以上的温度通过相对运转辊的缝隙。一个辊是高光泽性冷却辊，另一辊是有一高光泽橡胶表面的辊，在这里膜被冷却。

得到的膜厚 25 - 250 微米 (10^{-6}m)，但未描述锁合力，在讨论 EP391193 时提到的缺点这里也存在。

EP212355 (Bayer AG) 描述了一种聚碳酸酯膜，它必要时压有无粘性



的聚氨酯层。该膜一面无光泽或一面是构造化的，其方法是将膜拉过无光泽或构造化的冷却辊。得到的膜被印花并补注射。补注射所用塑料是丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的共聚物。

EP294705 (Rohm GmbH) 公开了一种两面压光膜的制造方法，它使用一在工艺中事先造成并回用的已压光膜作为压光元件。

A. Huemer (Kunststoffe, 87(1997), 10, 1351 页及以下) 讨论了压光机排列顺序的优缺点，同样 H. Grob 在 Kunststoffe 87(1997), 5, 第 564 页也进行了讨论。

Huemer 证实，“使用较高线性压力的试验失败，因为在辊隙中的停留时间和在聚合物中的松弛时间都没有变化”。

Huemer 描述的措施(喷嘴出口速度和拉伸速度的正确比例)不足以得到高表面质量的膜。压光表面时，如 Huemer 所述，辊隙中不需要尽量低的线性压力，而是尽可能高的压力。

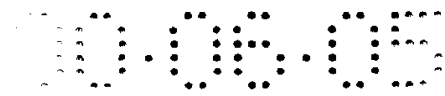
因此，迫切需要提供一种由冲击韧性的 PMMA 模料生产厚度 $\leq 0.3\text{mm}$ 的膜的、加工经济、可工业操作的方法，它特别确保了两面高光泽的、几乎无凝胶体的表面质量和对装饰用途足够的表面硬度。

此外，该膜在印花工艺以及“模具内膜装饰”工艺中必须可安全和经济地操作，因此，它必须有足够的延展性。

因此，适当选择 PMMA 组分具有很高的价值，特别是涉及表面硬度和延展性之间的平衡。

只有满足下列条件时，下面所述的、用于表面装饰必需的 PMMA 膜性能才能达到：

- 使用聚丙烯酸丁酯基的耐候冲击韧性改性剂，
- 所用冲击韧性改性剂有一定的有效弹性体相的最小粒度(粒度范围)，
- 所用的冲击韧性改性剂由于有利的形态构成(清楚地分开韧相和弹性体相、尽可能高的有效弹性体比例，尽量高的粒度)能以相当强的稀释形式使用并因此确保至少所需的表面硬度，
- 使用一特殊的模料生产工艺制备膜原料，由于结合并入了冲击韧



性改性剂凝聚技术，上述生产工艺使得可以足够分离出冲击韧性改性剂生产时的水溶性聚合助剂，从而确保水蒸汽作用时膜只有很小的浑浊倾向。

- 印花工艺中操作性好(对于“膜嵌入模塑法”经常使用装饰性印花的 PMMA 膜)，即足够的延展性

- 表面硬度高(至少铅笔硬度 HB)，以避免装饰有 PMMA 膜的模制件的划伤

- 表面光泽度较高(测量方法按 DIN67530, ≥ 120)

- 湿气作用时浑浊性小, $< 2\%$ 雾度, 根据第 17 页所述的方法

- 表面浊度低, $< 1.5\%$

- 凝胶体数量极低, 最多 1 个凝胶体/ 200cm^2

- 耐候性好, 可与标准 PMMA 相比

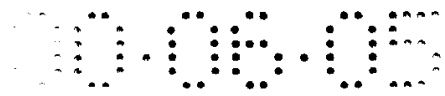
- 紫外光吸收性足够好; 在 200 - 370nm 范围的紫外吸收性 $< 1\%$

所用冲击韧性 PMMA 模料的制备描述于 DE19544563 (Rohm GmbH)

此外, 为了确保高的膜质量(极低的凝胶体数量, 较高的表面光泽, 好的耐候性, 表面浊度低), 必需本发明的膜成型工艺。前面提到的综合性能采用生产所要求厚度范围的膜时经常使用的骤冷辊法不可能达到。

本发明膜的制备是采用基于压光技术的特殊成型工艺进行的, 应用特殊的锁定系统和特殊弯曲的镜面高光泽抛光的钢对辊, 在其辊隙中进行本发明膜的成型。在压光技术中, 至今只能制得显著较厚的膜($d > 0.3\text{mm}$, 参见“热成型包装膜”, VDI - Verlag, 1992)。

制本发明的膜(厚 80 - 300 μm , 优选 95 - 250 μm , 特别优选 105 - 250 μm)时, 辊隙中必须有极高的锁合力, 这么高的力采用当前所用的构造(曲柄锁定装置, 见图 1, 或常规的液压锁定装置)不可能实现。仅大概施加这么高的锁合力的一个液压锁定装置在结构上比本发明解决方案复杂得多。意外地, 借本发明的结构产生了高的锁合力: 形成压光间隙的辊中有一个是完全固定在压光装置框架上。第二个可操作的辊通过两个平行布置的带蜗杆传动的驱动装置(电动或液压)与位于辊支承点处的传动杆相连(见图 2)。



以此方式，对于辊的预定间隙阻止由于熔体产生的压力引起的辊隙张开。由此最大可达到的锁合力为 1500 N/cm。

借单或双螺杆挤出机产生的熔体(为确保熔体流的恒定性可任选使用熔体系)，经一为膜挤出设置的喷嘴送到本发明的成型工艺处。熔体在预定的辊隙处立体化并通过温控的、镜面高光泽抛光的辊(粗糙深度 RA0.002 - 0.006, RT=0.02 - 0.04, 按 DIN4768 测量)压光和冷却。在此，一个或两个辊的几何形状，与圆柱形有偏差，磨削成弯曲状的。弯曲度(Bombage)为 0.1 - 0.2mm, 基于辊直径计。弯曲度对于沿膜宽度均匀的厚度分布有重要意义。

定义“弯曲度”：

从辊边缘到中心的直径抛物线性增加值。

文献出处：Hensen, Knappe, Patente, 塑料挤出技术 II, 挤出设备, Hanser - Verlag, 1986。弯曲度与要得到的膜厚和膜宽相匹配(即不存在万能使用的弯曲度)。

或者，为确保均匀的厚度分布，可使用下面的结构措施：

- 辊/轴交叉

- 辊弯曲

这两种方法在压光装置中是不常用的，因为它们意味着较复杂的结构。它们经常在研光机设备中使用。

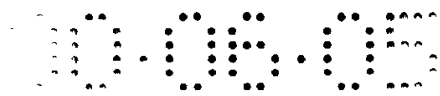
本发明工艺的结果是得到了两面高光泽、几乎无凝胶体的膜，其表面性能优异。

本发明工艺也可用于生产有出色表面性能的聚碳酸酯膜。

在两辊法中，弹性体改性的 PMMA 熔体在两个温控钢辊间成型，钢辊表面温度低于所用 PMMA 基体聚合物的玻璃化温度。这样，(相对于弹性体相有明显较高的凝固驱动力的)PMMA 基体分子在金属或膜表面发生优选定向，从而得到有可忽略的较低表面浊度的高光泽膜表面。

此外，两辊法保证了明显更好的气候性能，因为光的膜表面对紫外光引起的腐蚀不太敏感。

当然，通过选择改性剂组分、极低的粒度(如 DE3842796 所述)也可



借骤冷辊工艺实现两面高光泽的膜表面。但这会引起对骤冷辊工艺制的 PMMA 膜是典型的、对表面装饰不利的凝胶体形成。

另外，随着弹性体粒度的减小，为确保足够的膜延展性，需要增加弹性体浓度，而浓度增加又会对装饰应用必需的表面硬度产生不利作用（最低要求是铅笔硬度“HB”，优选至少 H，特别优选至少 2H）。

热塑性非晶态塑料的最佳成型温度范围是不同地位于凝固温度(ET)和塑粘性流动范围之间。为达到高表面光泽，在压光工艺中，抛光成型辊的表面温度要设定低于玻璃化温度。这样的结果是，辊温(须小于 T_g)和最佳热成形温度间的温差越大，热塑性材料膜越难于形成薄层。

如由 H. Saechtling, 塑料手册, 21. auflage(1979)第 166 页的图 99 所示，由于前面所述的情形，使用聚碳酸酯热成型高光泽表面的薄膜明显难于使用聚甲基丙烯酸甲酯的情况。其结果是，采用压光工艺，在聚碳酸酯挤出时可达到的最低厚度大约为 $120\mu\text{m}$ ，对于 PMMA 大约是 $100\mu\text{m}$ 。随着厚度的减小，所需的锁合力呈指数增加。

此外，对于热塑性材料，最佳热成形的温度范围越宽采用所要求压光工艺的膜成型可设计得越简单。因为在要成形的熔体膜中通过抛光间隙时调定了一个高的温度梯度，要成形的热塑性塑料必须有适宜的宽的热成形温度范围。其结果是，不可能将热塑性塑料如 PP 或 PE 加工成所要求的膜。

测试方法

按 ISO527-3 测试 E 模量，抗拉强度和断裂伸长率，夹持长度 60mm，测试速度为 50mm/min。

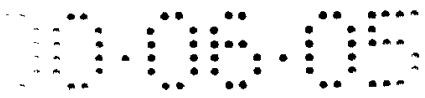
铅度硬度按 ASTM D3363-92a 测定。

光泽度在 60℃ 按 DIN67530 测定。

雾度根据 ASTM D1003 测定。关于“表面雾度”的计算，是两面用硅油处理后的膜浊度减去未处理状态下测得的浊度。

测定凝胶体数量是 Röhm 的内部方法(质量保证-工作规定 1/021/220)。

凝胶体是借助放大可辨认的、在试样体来回移动时明暗闪烁的粒子。



它主要是由在熔融过程中未溶解的高分子部分引起的，或如在冲击韧性改性的 PMMA 情况下，由于冲击韧性改性剂组分的弹性体粒子聚集引起的。

200cm² 膜面积上凝胶体数目的计量是借助“Agfa Gaevent”的粒子计数器“Copea CP-3”进行的。

湿气影响后的浊度：

膜放置在 60℃ 热水 (90% 空气湿气) 上方 96 小时。接着根据 ASTM D1003 测定雾度。

实施例

所用冲击韧性模料的制备及其组成公开于 DE 19544563 (Rohm GmbH) 中。

所用原料：

胶乳分散体作为冲击韧性改性剂组分：

三步构成的乳液聚合物有下列组成：

第 1 步：甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸
烯丙酯 (95.7/4.0/9.3 重量份) 共聚物

第 2 步：丙烯酸丁酯/苯乙烯/甲基丙烯酸烯
丙酯 (82/17/1 重量份) 的共聚物

第 3 步：甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯
(96/4) 共聚物

三步的质量比为 23/40/30 (重量份)。胶乳分散体的固含量为 45% (重量)。

基体聚合物 1：连续本体聚合制备，平均分子量 (重均)=110,000 (道尔顿)。共聚物由 96% 重量甲基丙烯酸甲酯和 4% 重量丙烯酸甲酯构成。

基体聚合物 2：非连续聚合制备，共聚物由 80% 重量甲基丙烯酸甲酯和 20% 重量丙烯酸丁酯构成。分子量 (重均) 为 270,000 道尔顿。

基体聚合物 3：连续本体聚合制备，平均分子量 (重均)=110,000 道尔顿。共聚物由 99% 重量甲基丙烯酸甲酯和 1% 重量丙烯酸甲酯构成。

基于实施例 1, 2 和 4 的冲击韧性 PMMA 模料的制备

基于实施例 1, 2 和 4 的冲击韧性 PMMA 模料的制备分两步进行。第一

步中借助联合凝结/混配设备制备冲击韧性的模料中间体。第二步中将模料中间体在双螺杆混配机中与“基体聚合物 2”混合成最终的膜原料，模料中间体与基体聚合物 2 的混合比为 1:1，混配时加入 0.3% 重量的 Tinuvin P (基于苯并三唑的紫外线吸收剂，生产商：Ciba - Geigy)。

步骤 1 在一个由两个前后连接的挤出机组成的设备中进行，其中在第一挤出机中对胶乳分散体脱水并与作为熔体供入的一部分“基体聚合物 1”合并。在第二挤出机中，它是起混配和脱气挤出机的作用，经侧加料装置加入主要量的基体聚合物 1。在脱气区的末端，经母批料加入发蓝剂和变黄稳定剂。基于所制的模料中间体，加入 4ppm 群青色 31、14ppm 的群青紫 11 以及作为变黄稳定剂的 40ppm 次磷酸钠。分散体对基体聚合物的重量比为 82:63 份。

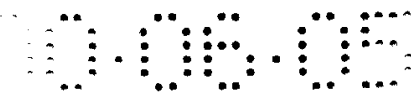
基于实施例 3 的冲击韧性 PMMA 模料的制备

基于实施例 3 的冲击韧性 PMMA 模料的制备借助一个由两个前后相连的挤出机组成的联合凝结/混配设备进行。第一步中，对胶乳分散体脱水并与作为熔体供入的一部分“基体聚合物 2”合并。第二挤出机中，它起混配和脱气挤出机的作用，经侧加料装置加入剩余量的基体聚合物 2。在脱气区末端经母批料加入发蓝剂、变黄稳定剂和紫外吸收剂。基于所制的模料，加入 4ppm 群青色 31、14ppm 群青紫 11、40ppm 次磷酸钠以及 0.5% 重量 Mark LA31 (苯并三唑基紫外吸收剂，生产商 Asahi - Denka)。分散体对基体聚合物的重量比为 42/81 份。

制备实施例 1 和 3 的膜 (按本发明)

用 $\phi 120\text{mm}$ 的单螺杆挤出机产生熔体并经一个针对膜挤出设计的柔性唇形喷嘴 (1500mm 宽) 供入本发明的压光装置。喷嘴唇形间隙预调到 0.8mm。压光装置按本发明通过特殊的结构设计为在辊隙产生高的锁合力 (参见图 2)。

形成压光间隙的辊中，一个是固定地装在研光机架上。可操作的辊通过两个平行布置的以蜗杆传动的电动驱动装置与辊支承点所位于的传动杆相连。以此方式，借助产生的 1500N/cm 的锁合力，阻止在制备 0.125mm 厚膜时由冷却熔体引起的压力产生的辊隙的张开。熔体在辊隙中立体化



并通过镜面高光泽抛光的、加温到 PMMA 基体聚合物玻璃化温度以下的辊表面(粗糙深度 $RA=0.004$)压光和冷却。在此,两辊中有一个是弯曲面的。弯曲度为 0.1mm。

结果是得到了有极低表面浊度的两面高光泽无凝胶体的膜。将膜印上需要的图案,接着经“模具内膜装饰法”加工成所需的、经装饰的模制品。

制备实施例 2 的膜(对比例,类似所引用的 Mitsubishi 专利 EP763560 的骤冷辊法)

借助 $\phi - 120\text{mm}$ 的单螺杆挤出机产生熔体,经一为膜挤出设计的 1500mm 宽的柔性唇形喷嘴供到骤冷成膜机。喷嘴唇间隙预调到 0.8mm。

熔体膜置于冷却的骤冷辊的表面上冷却。结果是得到的膜与本发明制的膜相比,表面光泽度较低、凝胶体数量较高,亮度较低和表面浊度明显(见表 1)。

制备实施例 4 的膜(对比例,带曲柄锁定的压光装置,见图 1)

借 $\phi-120\text{mm}$ 的单螺杆挤出机产生熔体,经一针对膜挤出设计的宽 1500mm 的柔性唇形喷嘴送到带有曲柄锁定的压光装置。喷嘴唇间隙调剂 0.8mm。

结果是得到了表面性能与实施例 1 和 3 相当的产品。但是用曲柄锁定系统达不到所追求的 $\leq 300\mu\text{m}$ 的膜厚。这一锁定系统在运行状态由于必需不完全伸开(durchgestreckten)的接头(完全伸开的接头在应力下需要非常高的断开力),不具有产生必需的极高锁合力所需要的刚度。这对于高反作用力(在制膜时由薄的熔体膜实施)有重要意义。

实施例 5

实施例 1 和 3 按本发明制的 PMMA 膜与热塑性载体材料层合

ABS 熔体膜借助 $\phi 90\text{mm}$ 单螺杆挤出机产生并经一宽缝喷嘴供到压光机。喷嘴唇间隙预调到 1.2mm。

在压光间隙,例如印有所谓的“碳图案”和对 ABS 有粘性的覆盖涂漆的本发明 PMMA 膜与 240°C 的热 ABS 熔体膜层合。本发明的 PMMA 膜悬挂在可制动的卷绕轴上。为确保无皱折运行或适当的层合,本发明的 Plexi 玻璃膜通过所谓的“宽拉伸辊”。得到的膜层合体总厚度 0.50mm,其中

125 μm 由 PMMA 层形成。从压光机的拉出速度为 5m/min。复合膜用于通过所谓的“嵌入模塑”法对注塑模制件表面装饰。得到的注塑件由于使用了装饰印花而有诱人的表面图案。PMMA 膜由于有很好的表面性能，是高价值涂层体系的理想基材。

表 1

	性能	E 模量 [MPa]	抗拉强度 [MPa]	断裂伸长 率[%]	铅笔硬度	光泽 60°	表面雾度 [%]	凝胶件 /200cm ²
实 施 例 号	1*	1591	61	8	IM	133	1.1	0
	2	1603	67	7	F	108	2.1	15
	3*	1530	83	7	2H	136	0.7	0.1
	4	所要求的厚度不可能						

*本发明

有关图标说明

图 1

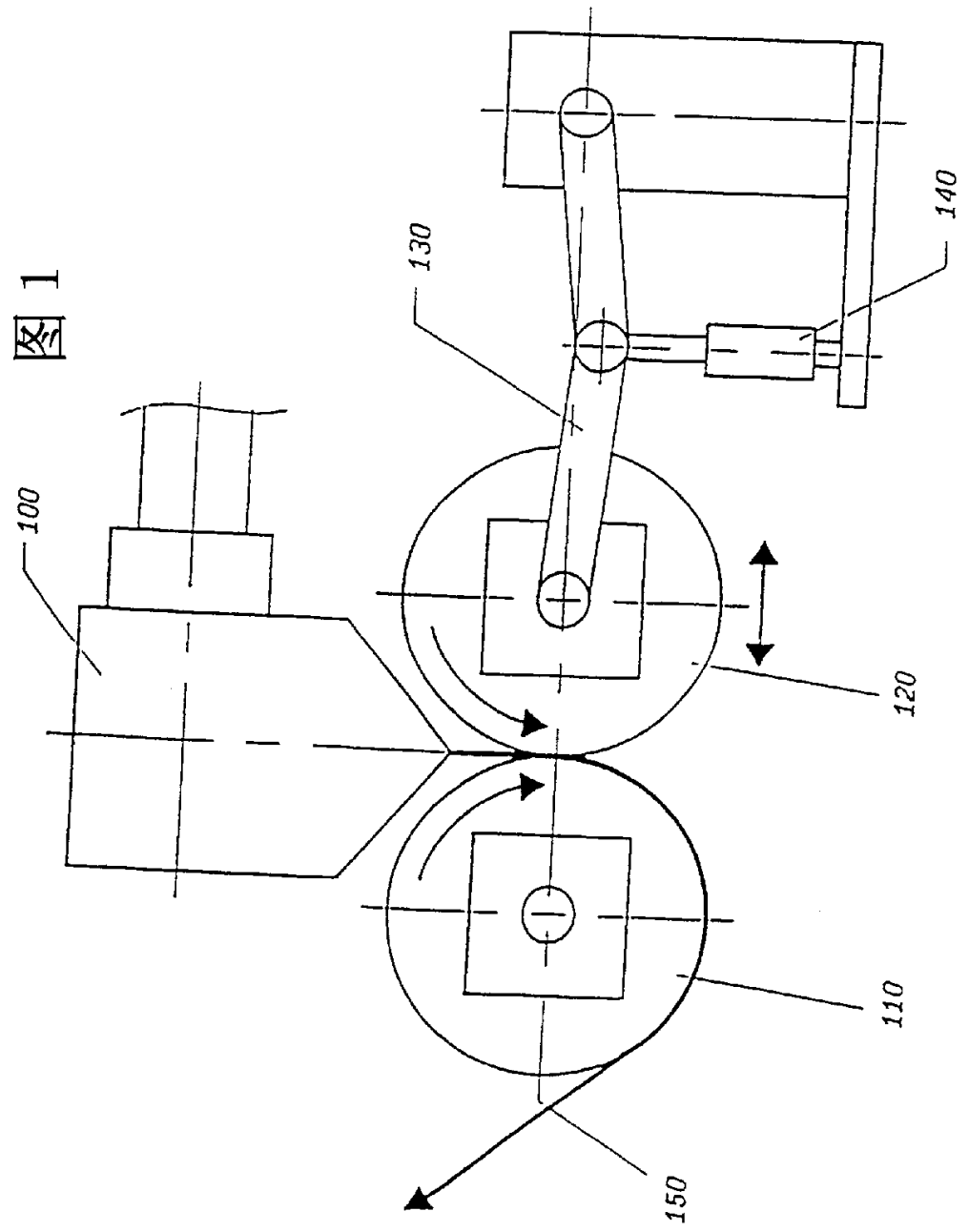
- 100 柔性唇形喷嘴
- 110 固定辊
- 120 可移动辊
- 130 曲柄
- 140 气动圆柱筒
- 150 膜

图 2

- 200 柔性唇形喷嘴
- 210 固定辊
- 220 可移动辊
- 230 传动杆
- 240 螺杆传动装置
- 250 测压计

- 260 膜
- 图 3
- 310 压光机辊
- 320 压光机辊
- 330 压光机辊
- 340 PMMA 膜
- 350 宽拉伸辊
- 360 膜

说明书附图



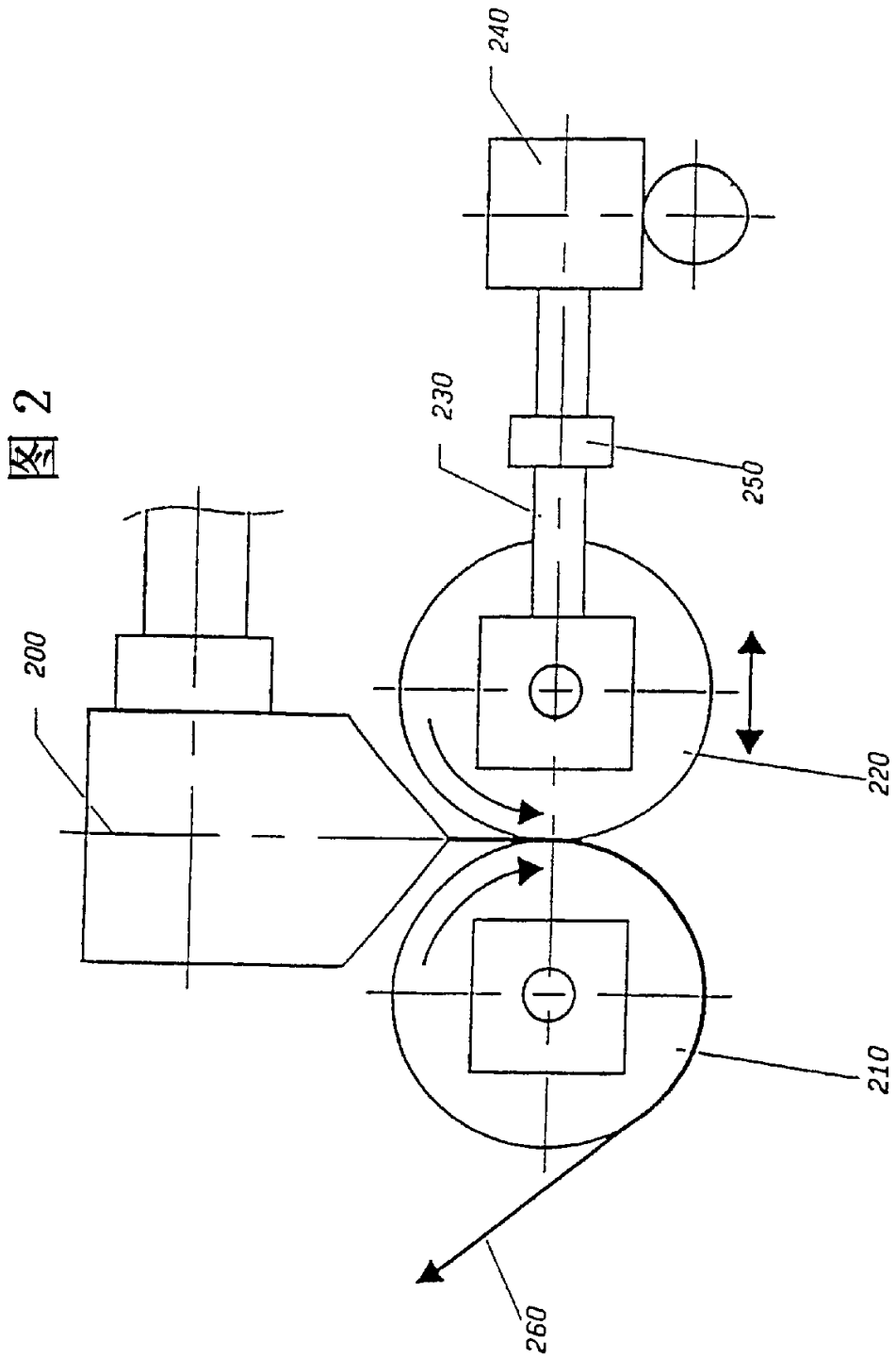


图 2

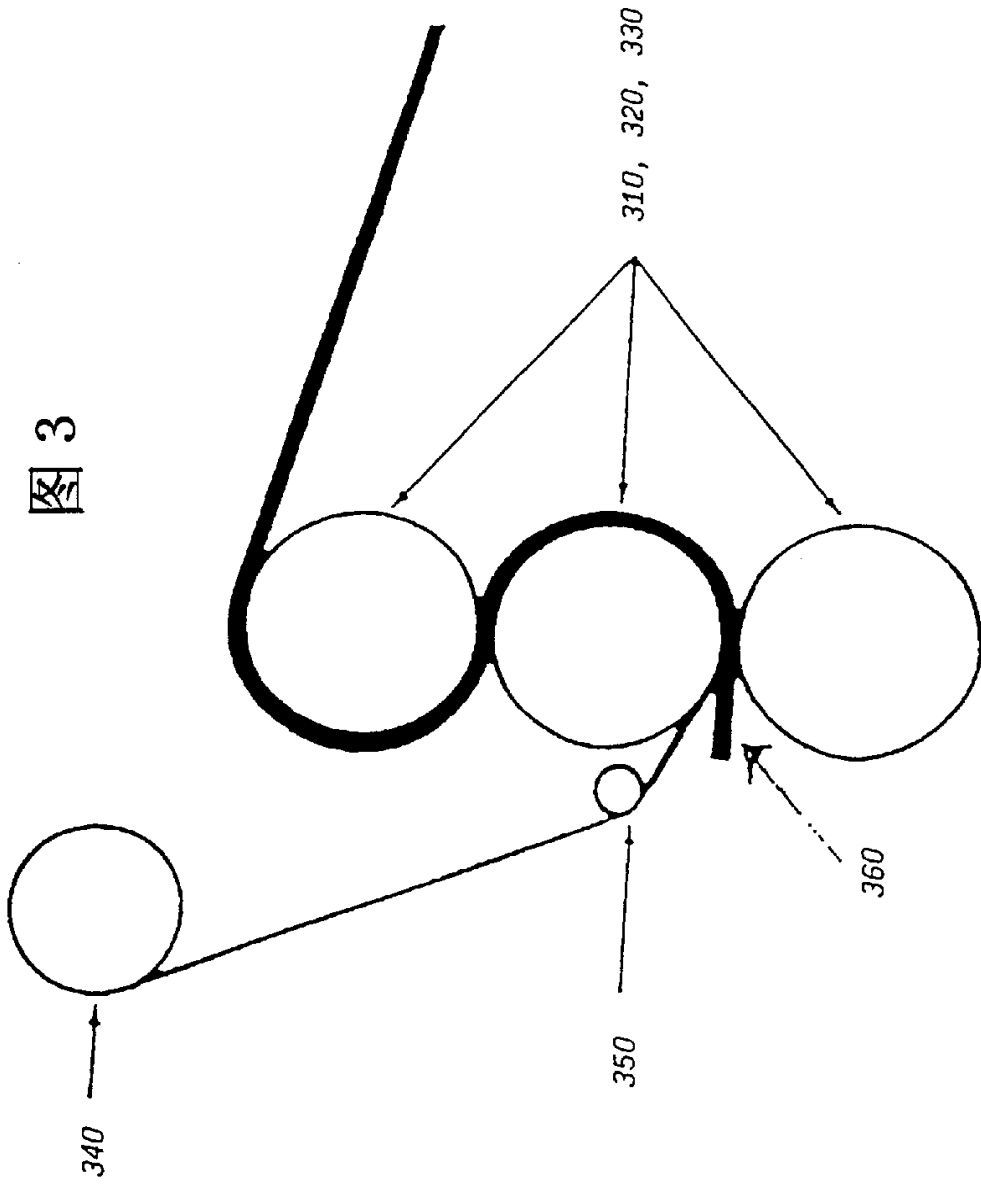


图 3