



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96195581.3

[43]公开日 1998年8月19日

[11] 公开号 CN 1190922A

[22]申请日 96.6.7

[30]优先权

[32]95.6.7 [33]US[31]08 / 479,665

[86]国际申请 PCT / US96 / 09893 96.6.7

[87]国际公布 WO96 / 40480 英 96.12.19

[85]进入国家阶段日期 98.1.15

[71]申请人 艾弗里·丹尼森公司

地址 美国加利福尼亚

[72]发明人 H·H·恩劳 R·J·迈克克里迪

J·E·罗伊斯 K·L·特鲁格

F·尤恩格

[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

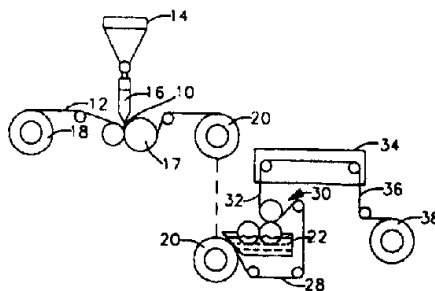
代理人 陈季壮

权利要求书 5 页 说明书 56 页 附图页数 10 页

[54]发明名称 制造保护性装饰薄膜的挤压涂装方法

[57]摘要

一种制造保护性装饰表面膜的制法，包括挤压涂装固体聚合物材料以在载体的光滑表面（12）上形成光学透明的第一层（10）。将挤压涂装的第一层立即冷却，接着涂施以薄膜形式的加颜料的第二材料（22）。然后将复合的漆层转印到支持层，此后，除去载体。露出高光泽的第一层外表面。第二层可以是溶剂浇注的、挤压涂装的或同第一层共挤压的。



权 利 要 求 书

1、一种制造保护性装饰片料的方法，此法包含将由挤压机口型来的固体聚合物材料挤压涂装于连续通过挤压机口型孔的载体片材的光滑表面上，在载体片材上形成含均匀厚度的耐候的热塑性和热成形的光学透明涂层的第一层；立即将移动载体上的透明涂层冷却，使透明涂层硬化；将薄膜形式的热塑性和热成形的聚合物材料的加有颜料的第二层涂施在第一层上，并使第二层硬化形成复合漆层，其中，第一层和第二层相互粘合，并受到载体片的支持；以及将载体片与复合漆层分离，使保护的的第一层外表面露出，作为加颜色的第二层的保护性的透明外层，具有高光泽的和高清图象清晰度的汽车外用质量的保护性的第一层外表面来自原来与载体片接触的表面。

2、权利要求 1 的方法，其中，第二层是溶剂浇注于第一层上。

3、权利要求 1 的方法，其中，第一层和第二层经共挤压。

4、权利要求 1 的方法，在其中，第二层作为固体聚合物挤压涂装的，随后冷却以使第二层硬化。

5、权利要求 1 的方法，包括在片料的加颜色的涂层一侧涂施热成形的衬片，生成热成形的层压板，在将片材热成形为三维轮廓形状后热成形的层压板能保持所说的高光泽和图象清晰度。

6、权利要求 1 的方法，在其中，含挤压涂装的第一层的固体聚合物材料是 PVDF 和丙烯酸系树脂的共混物。

7、权利要求 1 的方法，在其中，将第一层挤压涂装在载体片上的线速度大于约 50 英尺/分钟。

8、权利要求 1 的方法，在其中，挤压的透明涂层的外表面具有的图象清晰度超过 60。

9、权利要求 1 的方法，在其中，透明的第一层和加颜料的第二层含 PVDF 共聚物和丙烯酸系树脂的共混物。

10、权利要求 1 的方法，包括共挤压热成形的衬片和涂底漆的涂层作为共挤压物，然后将片料的加颜料的涂层一侧粘合到共挤压的

涂底漆的涂层。

11、权利要求 10 的方法,包括在温度 350°F 以上挤压透明涂层,然后,使透明涂层同温度低于约 80°F 的冷却辊相接触,使透明涂层在约不到 3—4 秒钟内硬化。

12、权利要求 1 的方法,在其中,彩色涂层含 T_g 至少为 65°C 的丙烯酸系材料和聚偏氟乙烯的共混物。

13、权利要求 12 的方法,在其中,聚偏氟乙烯/丙烯酸系树脂的重量比根据彩色涂层中含的这些材料的总固体计约为 50/50—70/30。

14、权利要求 1 的方法,在其中,第一层是经挤压机挤压涂装,在挤压机中,被挤压材料内产生的热被控制到温度低于在挤压的材料中所含聚合物的凝胶生成温度。

15、权利要求 14 的方法,在其中,挤压材料受到挤压机转动速度为约低于 50 转/分钟,产生的线速度约大于 100 英尺/分钟。

16、权利要求 15 的方法,在其中,挤压材料受到的挤压压力约低于 1000 磅/英寸²。

17、权利要求 16 的方法,在其中,挤压工序的原料呈丸粒状,并且在其中,丸粒的制造是在温度低于每种要制成丸粒的成分的凝胶生成温度下将原料成分的挤压而成。

18、权利要求 14 的方法,在其中,挤压工序的原料呈丸粒状,并且在其中,丸粒的制造是在温度低于每种要制成丸粒的成分的凝胶生成温度下将原料成分的挤压而成。

19、权利要求 14 的方法,在其中,挤压工序的原料含含氟聚合物和丙烯酸系聚合物的共混物,并且在其中,挤压的材料保持在温度低于含氟聚合物的凝胶生成温度。

20、权利要求 19 的方法,在其中,挤压温度低于约 450°F 。

21、权利要求 20 的方法,在其中,挤压材料受到的挤压机转动速度约低于 50 转/分钟。

22、权利要求 14 的方法,在其中,挤压的材料的热成形膜根据测量的 C—图标准含有不到约 5 个缺陷。

23、权利要求 19 的方法,在其中,挤压工序的原料呈丸粒状,并且在其中,丸粒的制造是首先挤压丙烯酸系树脂成分成丸粒形状,然后将含氟聚合物成分从丸粒状挤压到挤压的透明涂层薄膜材料上。

24、权利要求 14 的方法,在其中,呈小球状的原料是通过压缩呈干粉状的原料聚合物以使产生成的热量降低到低于挤压同样原料产生的热量而制成的。

25、制造保护性装饰片料的方法,此法包含将来自挤压口型的固体聚合物挤压涂装在连续经过挤压机口型孔的载体片材的光滑表面上,在载体片材上形成含均匀厚度的耐候的热塑性和热成形的光学透明涂层第一层;冷却挤压涂装的第一层使载体表面上的第一层硬化;在硬化的第一层上涂施薄膜形式的热塑性和热成形聚合物材料的加颜料的第二层,形成复合漆层,在其中,第一层和第二层相互粘合,同时受到隔离涂覆的载体片支持;将热成形的聚合物衬片层压到复合漆层的第二层一侧;以及使载体片与复合漆层分离,使第一层的外表面作为加颜料的第二层的透明保护外层露出,具有高光泽和高图象清晰度的汽车外用质量的保护性的第一层外表面来自原来与之接触的载体片。

26、权利要求 25 的方法,在其中,第二层是溶剂浇注在第一层上。

27、权利要求 25 的方法,在其中,第二层作为固体聚合物经挤压涂装的,随后经冷却使第二层硬化。

28、权利要求 25 的方法,包括在载体与层压板分离之前,将衬片涂施在层压板的彩色涂层侧。

29、权利要求 25 的方法,在其中,含挤压涂装的第一层的固体聚合物材料是 PVDF 和丙烯酸系树脂的共混物。

30、权利要求 25 的方法,在其中,第一层在线速度大于 50 英尺/分钟下挤压涂装于载体片上。

31、权利要求 25 的方法,在其中,挤压的透明涂层的外表面具有的图象清晰度超过 60。

32、权利要求 25 的方法,在其中,透明的第一层和加颜料的第二

层含 PVDF 共聚物和丙烯酸系树脂的共混物。

33、权利要求 25 的方法,在其中,在将共挤压的涂底漆的涂层侧涂到漆层的加颜料的第二层一侧之前,衬片同底漆涂层共挤压。

34、权利要求 25 的方法,在其中,第一层由挤压机挤压涂装,在其中,挤压材料内产生的热控制到温度低于在挤压材料中含有的聚合物的凝胶生成温度。

35、权利要求 34 的方法,在其中,挤压材料受到的挤压机转动速度低于约 50 转/分钟,产生的线速度为高于约 100 英尺/分钟。

36、权利要求 35 的方法,在其中,挤压材料受到的挤压压力低于约 1000 磅/英寸²。

37、权利要求 36 的方法,在其中,挤压工序的原料呈丸粒状,并且在其中,丸粒的制造是在温度低于要制成丸粒的每种成分的凝胶形成温度下将原料成分挤压而成的。

38、权利要求 34 的方法,在其中,挤压工序原料呈丸粒状,并且在其中,丸粒的制造是在温度低于要制成丸粒的每种成分的凝胶形成温度下将原料成分挤压而成的。

39、权利要求 34 的方法,在其中,挤压工序的原料含含氟聚合物和丙烯酸系聚合物的共混物,并且在其中,挤压材料的温度保持在低于含氟聚合物凝胶形成温度。

40、权利要求 39 的方法,在其中,挤压温度低于约 450⁰F。

41、权利要求 40 的方法,在其中,挤压材料受到的挤压和转动速度约低于 50 转/分钟。

42、权利要求 34 的方法,在其中,挤压材料的热成形膜根据测量的 C—图标准含约少于 5 个缺陷。

43、权利要求 39 的方法,在其中,挤压工序的原料呈丸粒状,并且在其中,丸粒的制造是首先将丙烯酸系成分挤压成丸粒形状,然后将含氟聚合物成分从丸粒形状挤压到挤压透明涂层薄膜材料。

44 一种制造具有光学透明度足可用作耐候的汽车外部漆膜的挤压透明涂层薄膜的方法,此方法包含制备含可挤压的耐候的聚合物材料的原料,聚合物材料是由耐候的聚合物共混物制备的;以及在



一挤压机中挤压原料,在挤压机口型出口孔可形成挤压的透明涂层薄膜,被挤压的原料的温度要保持在低于在共混原料中含有的耐候聚合物的凝胶生成温度,在原料的制备和挤压成透明涂层薄膜中保持上述的温度,这样使挤压薄膜中的光学缺陷减至最少,足以满足用作汽车外部漆膜要求。

45、权利要求 44 的方法,在其中,透明涂层薄膜以大于约 100 英尺/分钟的线速度由挤压机中挤出。

46、权利要求 44 的方法,在其中,挤压材料受到的挤压转动速度约低于 50 转/分钟。

47、权利要求 44 的方法,在其中,挤压材料受到的挤压压力约低于 1000 磅/英寸²。

48、权利要求 44 的方法,在其中,挤压工序的原料含含氟聚合物和丙烯酸系聚合物的共混物,并且在其中,挤压材料的温度保持在低于含氟聚合物的凝胶生成温度。

49、权利要求 48 的方法,在其中,挤压材料的温度保持在低于约 450°F。

50、权利要求 44 的方法,在其中,挤压的薄膜含热成形的耐候薄膜,根据测量的 C—图标准,其缺陷水平低于约 5 个。

51、一种制备高光学透明度的挤压薄膜的方法,此法含由耐候聚合物的共混物制备可挤压的聚合物材料,生成原料,以及挤压原料在挤压机口型出口孔形成光学透明的热成形的耐候薄膜,根据测量的 C—图标准薄膜的缺陷低于 5 个,所说的原料在孔挤出的温度低于原料中所需聚合物材料的凝胶生成温度。

52、权利要求 51 的方法,方法包括将挤压的透明薄膜涂施于汽车外用漆层,以形成汽车外用装饰薄膜片。

53、权利要求 51 的方法,包括将挤压的薄膜涂施在一层窗玻璃上。

说明书

制造保护性装饰薄膜的挤压涂装方法

本发明一般涉及用挤压涂装方法形成多层涂漆薄膜。更具体地说,在表面控制的塑料载体片上通过挤压涂装一层或多层而制成多层涂层,以便高速生成优质薄膜,从而避免了使用溶剂为基础的油漆特有的溶剂排放问题。

1. 汽车外壳中的应用

在过去,通过对金属板材喷雾涂漆制造汽车车身外壳。多层油漆,如称为透明涂层/彩色涂层罩面漆的,已用来生产所要求的光学效果。除去高光泽和图象高度清晰(DOI)外,这些油漆层还由于具有耐化学药品、抗摩蚀以及可避免由于紫外光而降解的耐候性而寿命持久。

在最近几年,用键合于模制的塑料板上的装饰透明涂层/彩色涂漆膜制得了模制的塑料轿车车身板。使用这些薄膜避免了由于油漆溶剂蒸发而造成的某些环境问题,同时还在汽车生产厂减少或消除了涂漆装置和排放控制的需要。

由于对在上漆过程中由排放溶剂引起的大气污染量减少的日益增长的要求,近年来为生产这些装饰薄膜采取了许多不同的方法。这些方法一般属于溶液浇注法或挤压法。例如,Ellison等人的美国专利4,810,540和Rohrbacher的4,902,557就使用了溶液浇注法,其中,将液体浇注的以溶剂为基础的透明涂层和加颜料的底漆用一种涂覆法,如逆辊涂覆或照相凹版法施于柔性的浇铸片上。液体浇注层分别涂施,然后在高温下干燥使溶剂蒸发。

另外,挤压薄膜已用于制造汽车外壳的透明涂层/彩色涂层薄膜。Duhme的国际申请PCT US 93 07097中叙述了一种方法,其中在载体板上将底漆和透明涂层作为分别的挤压层共挤压而制成漆膜。在随后的注模法中,载体作为透明涂层和彩色涂层的衬片。挤压的透明涂层和彩色涂层通过载体被支持在模中并在模中成形。透

明涂层是在每层共挤压中具有不同比例的聚偏氟乙烯(PVDF)和丙烯酸树脂共挤压片。

Strassel 的美国专利 4,317,860 和 4,364,886 也公开了多层薄膜的共挤压。如在挤压片一侧主要为 PVDF 另一侧主要为丙烯酸系树脂的两层共挤压。这些整体结构用于制造模制品,或将此片粘于模制的聚合物上。

在过去薄膜挤压方法还曾用于制造自由膜,其中,挤压的聚合物材料涂覆于抛光的园辊上。然后,这些薄膜加以各种颜色的内涂层。同园辊接触(并作为自由膜与园辊分离)的自由挤压自由膜的外表面不具有强的光泽和图象清晰度。用此法制得的薄膜也没有附属的载体片,这就使得其在随后的加工难于操作并易受损害。

在 Reafler 的美国专利 5,114,789 公开的另一方法包含加颜料的底漆,此底漆经溶剂一口型挤压涂于柔软的可拉伸的载体片上,并在高温下蒸发溶剂,然后在此底漆上挤压涂装一活性透明涂层。随后,将载体薄膜和挤压涂装的油漆层作为整体片加热软化,并通过收缩包绕法涂施于模制成形的基体上。

在制造汽车外壳薄膜最近使用的方法中,用逆辊涂覆器、或溶液或分散液浇注法浇注了含 PVDF 和丙烯酸系树脂混合物的透明涂层和彩色涂层。用于此方法中的漆层的薄膜厚度一般应最终用户的要求而定。在某些情况下,生产相当厚薄膜的需要可能给生产施加某些限制因素。为充分干燥材料并防止空气卷入,线速度一般为每分钟 25 英尺。这种低的生产率限制了逆辊涂覆机的涂覆能力,还释放出大量有机溶剂。当由具有相当高含量溶剂的以溶剂为基础的溶液涂覆溶液浇注的 PVDF/丙烯酸系透明涂层时,这种溶剂释放是特别明显。VOC 排放量很高。PVDF 溶解度不高,需要强的溶剂溶解。一种称为 N—甲基吡咯烷酮(商名为 M—Pyrol)的这样的溶剂需要用在溶液浇注中以使树脂增溶,或用在分散液浇注中作为聚结助剂。此外,由于在前面所用的辊筒、软管、锅、泵等含溶解残留物料而可能发生交叉污染。另外,当涂覆中,在干燥炉中,强溶剂可溶解结块的树脂,使其串落在正在被涂的卷材上。进一步说,这些强溶剂

是昂贵的。

这样,需要生产装饰和防护表面薄膜,而又要避免低的生产线速度、高 VOC、交叉污染以及使用昂贵的溶剂的不利影响。挤压方法可能是一种避免使用强溶剂以及其有关的溶剂排放问题的变通方法。但是,诸如上述挤压方法,尚未成功地应用于在高线速度和低成本下生产高质量薄膜。

本发明提供的挤压涂装方法可替代聚合物薄膜的溶液或分散液的浇注和传统的挤压法。本发明特别适用于 PVDF/丙烯酸系薄膜,而又避免了使用强溶剂以及上述的有关问题。使用本发明的挤压涂装法的优点是避免了昂贵的溶剂、不产生 VOC 排放以及避免了溶剂浇注中的交叉污染。此外,如下面更加详细强调的,本发明用于生产透明涂层/彩色涂层薄膜的另外的优点是显著增加了线速度,省掉了制造过程中一些工序,并且降低了成本。

另外,本发明尤其适用于制造模制的塑料汽车车身外壳和部件。本发明提供了一种生产高光泽、高 DOI 汽车外壳质量的透明涂层/彩色涂层油漆薄膜的方法。

2. 外部壁板的利用

虽然上面讨论了本发明用于汽车外壳的应用,但是,本发明还适用作为诸如汽车车内部件、外部壁板和有关户外建筑产品、船舶产品、标牌以及具有类似结构的其它内部或外部的薄膜产品的保护性装饰涂层。

下面有关乙烯基类(PVC 聚氯乙烯)壁板的讨论是本发明用于在挤压塑料片上生产户外耐候装饰表面的一个实例。但是,本发明也适用于除乙烯基类外的塑料基体板。

木材、金属和乙烯基类塑料是通常用作商业和居民建筑的建造和改建中的挡板的板材和盖板。涂漆的木材可能是消费者最具有美学感受的材料,但是,木材会由于腐朽而变质,并会受到昆虫、鼠类鸟类的袭击。木材表面需要不断地用油漆、着色剂和防止渗漏剂的重复保护。

金属比木材的优点能经受烘烤加工、这样,比起涂于木材的涂层

更耐上述因素,从而为消费者免除了以后的人力和物力花费。但是,金属基的壁板热绝缘性差,并且表面易受冰雹和其它袭击而出现划痕和凹陷。此外,金属的表面没有木材表面那样的使人喜爱的外观。

乙烯基壁板比大多数优质木材和金属壁板具有经济优点。其绝缘性能比金属好,更耐凹陷和划伤。但是,乙烯基塑料易受阳光的紫外线而降解。过去,乙烯基塑料壁板在美观上比不上木材,因为乙烯基塑料一般具有较强的光泽和均匀的光彩。这使得它具有较不自然的或“塑料”外观。此外,难于使乙烯基塑料外观装饰成令消费者喜爱的似天然的木纹图案。

本发明通过提供一种方法,克服了现有的乙烯基塑料壁板的缺点。此方法经济地生产的乙烯基塑料壁板具有卓越的户外耐候表面,有漆过的木面或天然的未涂漆的木纹的外观。

用挤压PVC板经装饰和浮雕产生木纹外观的方法,得到现在市售的乙烯基塑料壁板。在此方法中使用涂聚硅氧烷的剥离纸将印刷的木纹图案转印到乙烯塑料板上。一般地说,将丙烯酸系透明涂层和具有木纹图案的彩色涂层涂覆于剥离纸载体片上,然后在加热和加压下,再转印层压到乙烯基挤压板上。木纹彩色涂层可模仿涂漆和未涂漆的木材的外观。透明涂层和木纹彩色涂层粘在挤压板和与剥离纸载体片脱离。从而,透明涂层对下面的木纹彩色涂层形成一保护外层,在转印过程中,将剥离纸通过浮雕辊施压使其同挤压板接触,将深度浮雕转印到转印过的装饰木纹的表面。深度浮雕或刻痕在成品表面上产生“阴影”效应,使之更象天然木材的光泽。没有这些浮雕,模仿木纹的乙烯基塑料表面在不同的光线角度具有平淡的外观——一种非天然的感观,使塑料模拟木板的外观不能满足要求。

制造乙烯基塑料木纹板的现有方法有几个缺点。主要的缺点是此法产生的光泽度太高。光面光泽可以由各种方法测定,根据一种方法(ASTM D 3679—86, 5.11),由现有方法产生的表面光泽一般有 75° ,光泽读数约40—50光泽单位。光泽读数低于20光泽单位,优选低于约12光泽单位的粗糙表面是产生更酷似天然的模仿木纹所要求的。

除了现有方法的表面光泽问题外,涂聚硅氧烷的纸载体片会阻碍装饰涂层的精心控制的印刷。载体板还应自由地与转印到挤压的乙烯基塑料板的装饰层脱离。因为装饰涂层可以在退出挤压机口型孔后立即转印到热的乙烯基挤压片,所以,装饰木纹层转印到乙烯基片是在高温下发生的。如果当转印木纹涂层时乙烯基塑料片被浮雕,则浮雕温度应足够高以便在实际上形成浮雕。在浮雕前大幅度降低乙烯基塑料挤压温度可以抑止形成深度浮雕。如果转印的木纹涂层为了产生较少光泽而具有高度粗糙的表面,则表面粗糙可以干扰载体片的适当脱离。在高的转印和浮雕温度下,载体板的某些涂层可以优选粘在载体上而不是与之适当地脱离。

为提供木纹或其它表面精饰层而转印到乙烯基塑料片的装饰涂层还应保护下面的乙烯基塑料板避免紫外线降解、脱层和其它恶化问题。

这样,就需要一种方法来制造外观相似于天然木纹的涂漆或不涂漆的足够低光泽表面的装饰木纹乙烯基塑料板。在一种转印方法中,木纹涂层印在载体上并从载体转印到乙烯基压缩板上,同时,乙烯基塑料经深度浮雕,在此方法中,需要确保装饰木纹涂层能适当地脱离载体并粘合于乙烯基塑料上。深度浮雕工序决不能受到不利影响;装饰木纹的低光泽表面决不能对脱离载体产生不利影响;且这些工序必须在适于浮雕要求的高温和压力下进行。

通过 Spain 等人的美国专利 5,203,941 中公开的方法,在很大程度上已经解决了这些技术问题。Spain 等人的这篇专利在此作为参考。Spain 等人的专利公开了将作为装饰涂层的溶剂浇注漆膜涂施于无光泽的隔离载体片上。本发明提供的制造乙烯基塑料壁板的方法避免了用溶剂浇注法制造外保护涂层的缺点。

本发明一方面提供了制造适于户外应用的装饰木纹挤压乙烯基塑料片的方法,其中,装饰木纹的表面具有相似于天然木纹的足够低的光泽。作为一种方案,装饰木纹表面可经深度浮雕产生天然外观的木纹表面。低光泽的木纹涂层转印到挤压的乙烯基塑料板上,并适当粘于乙烯基塑料挤压片,同时,被涂覆的载体在高温下与转印的



装饰表面适当地脱离。本发明还提供了具有耐候装饰表面涂层的挤压塑料壁板，此表面涂层可抑止长期的紫外光照射引起的变质和脱层问题。

简言之，本发明一具体实施方案含一种制造保护性装饰表面薄膜的方法，在此方法中，从挤压机口型中将固体聚合物直接挤压涂装到移动的载体片上，在载体片的光滑表面上制成均匀薄膜厚度的挤压涂层。挤压涂层优选在以高速经过挤压机口型孔的载体上形成光学透明的第一层。通过降温，如同冷却辊接触，使挤压涂装的第一层硬化，然后，在冷却的第一层上涂施呈薄膜形式的加颜料的第二层以形成复合的漆层，其中，第一层和第二层相互粘合。一种胶料或粘合剂涂层可任选地涂施于第二层。复合漆层优选转印到衬片或其它基体板上，此后，载体片与得到的层压板分离，使第一层的外表面露出高清晰高光泽的表面，为加颜料的第二层和下面的基体板提供了透明的保护外层。

虽然各种聚合物成膜材料都可以用来形成挤压涂装的外层，但优选的可挤压的材料是含氟聚合物和丙烯酸系树脂的共混物或合金，其中，含氟聚合物优选是聚偏氟乙烯(PVDF)。

在一具体实施方案中，加颜料的第二层可以经溶剂浇注到挤压涂装的第一层上，或者，第一层和第二层可经共挤压形成，然后涂于移动的载体片上。

本发明的其它形式包括共挤压复合层压板的各层，不仅有透明涂层和下面的彩色涂层，还有胶料、粘合和其它功能涂层。载体也可成串的挤压。

因为复合漆层的一层或多层可以用固体聚合物挤压涂装，从而此法避免了使用昂贵的溶剂，也避免了溶剂浇注造成的 VOC 排放和交叉污染。此法还可减少生产时间和成本。挤压涂装的线速度至少可达每分钟 50 英尺，在某些情况下可超过每分钟 200 英尺，而溶剂浇注法则为每分钟 25 英尺。

通过控制含挤压材料的主要成分的共混聚合物材料的相容性，可以实现线速度方面改进和挤压产品质量上的改进。通过使共混材料



的熔融粘度配合使其相互接近,在加热到挤压温度时,共混材料的流动特性可产生平稳的更均匀的流动,从而也避免了硬化薄膜中应力生成和看得见的缺陷。

本发明的这些和其它方面可通过参考下列详细的说明和附图得到更充分的理解。

图 1 概要说明本发明一个具体实施方案,其中,在载体板上挤压涂装透明涂层,然后溶剂浇注彩色涂层。

图 2 概要说明将隔离涂层或光泽控制涂层涂施于载体片上,然后在隔离涂覆的载体片上挤压涂装透明涂层的方法。

图 3 概要图说明本发明方法的另一工序,在其中,将透明涂层/彩色涂层薄膜转印层压到半刚性的衬片上。

图 4 概要说明本方法的另一后续工序,在其中,将漆膜涂施于衬片上,而衬片是由衬片挤压机形成的。

图 5 概要说明本法的最后一步,在其中,图 3 或 4 所示的工序中产生的层压板是真空成形的,然后注模产生成品板。

图 6 是截面示意图,说明图 5 的成品涂漆板的多层。

图 7 概要说明本发明的一个具体实施方案,在其中,作为挤压涂层涂施于载体上形成透明涂层和彩色涂层。

图 8 概要说明本发明的一个具体实施方案,在其中,在载体板上作为共挤压涂层得到透明涂层和彩色涂层。

图 9 概要说明本发明的一个具体实施方案,在其中,在挤压机中熔融混合树脂和添加剂,产生均匀的丸粒用于挤压涂装过程。

图 10 概要说明本发明的一个具体实施方案,在其中,透明涂层经挤压涂装在载体片上,然后通过彩色涂层和胶料涂层的分别共挤压涂施于同一透明涂覆的载体片上。

图 11 概要说明一具体实施方案,在其中,通过溶剂法将隔离光泽控制涂层施于载体片上,然后为挤压涂装的透明涂层,此涂层然后用溶剂为基础的照相凹版图案印刷,然后同彩色涂层和胶料涂层共挤压涂装。

图 12 概要说明一具体实施方案,在其中,形成共挤压基体,随之

为共挤压涂装的彩色涂层和透明涂层,在挤压涂装/层压站将载体片涂施于透明涂层上。

图 13 概要说明一具体实施方案,在其中,图 12 所示含基体、胶料涂层、彩色涂层和透明涂层的片形成,用载体片挤压涂装而不是在层压站将其涂覆。

图 14 和图 15 是截面示意图,说明模塑的过程,在此,层压板直接置于注模中并模制成成品板。

图 16 概要说明一具体实施方案,在其中,板状整体共挤压,随之挤压涂装胶料涂层、彩色涂层和透明涂层,然后加入载体片。

图 17 概要说明一种制造壁板的方法,包括涂施一系列纹理印花和图案的最初几个工序,然后为一层或多层彩色涂层以及胶料涂层。

图 18 概要说明在制造具有浮雕的装饰木纹表面的挤压的塑料壁板方法中依序装饰转印和浮雕工序。

图 19 为截面示意图,说明具体实施方案的装饰木纹箔的组成成分。

图 20 为截面示意图,说明成品塑料壁板的组成成分。

图 21 概要说明一本发明的一个具体实施方案,在其中,载体片挤压涂以透明涂层,随后挤压涂以彩色涂层、任选挤压涂以 PVC 彩色涂层以及转印压敏粘合剂。

图 1 概要说明本发明的一个具体实施方案,其中,透明涂层薄膜 10(也称为透明面漆)挤压涂于柔性的载体片 12 上。载体片优选是柔性的、耐热的、非弹性的、自支持的高度光泽的聚酯(PET)临时浇注片材。在一具体实施方案中,载体片材可以是 2 密耳厚的双轴取向的聚酯薄膜,如由 Hoechst Celanese Corp. 生产的以 Hostaphan 2000 出售聚酯薄膜。载体片材可如下面讨论的被任选地隔离涂覆。

透明涂层优选含可作为透明薄膜挤压的固体聚合物材料。透明涂层聚合物是固体聚合物,意味着基本不含溶剂,需要在置于高温下干燥或硬化透明涂层薄膜。此聚合物材料可含各种热塑性的,可热成形的和耐候聚合物,如聚丙烯酸类、聚氨酯、乙烯基类、含氟聚合物以及它们的共混物。聚偏氟乙烯(PVDF)和聚氟乙烯(PVF)是优选

的含氟聚合物。目前优选的可挤压的聚合物材料包含 PVDF 和丙烯酸类树脂的共混物或掺合物, 优选的丙烯酸系树脂是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或其共聚物, 当然, 也可以使用聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA)。透明涂层材料的目前优选配方中按 PVDF/丙烯酸系配方的总固体重量计含约 50%—70% 的 PVDF, 约 30%—50% 的丙烯酸系树脂。即这些固体的范围是仅指在透明涂层配方中 PVDF 和丙烯酸系成分的相对比例。在透明涂层配方中还可含少量其它的固体, 如紫外线稳定剂、颜料和填料。

从加料漏斗 14 将丸料状可挤压材料的透明涂层聚合物送到相邻载体片材表面的具有挤压辊口型 16 的挤压辊中。载体片材由供应辊 18 提供, 经解绕并以高线速度通过挤压辊口型孔。在一具体实施方案中, 线速度超过每分钟 200 英尺。口型将聚合物材料经一窄缝挤出形成薄的均匀厚度的低粘度液体涂层, 均匀涂覆于以高速连续移动经过挤压辊口型缝的载体片材上。挤压温度超过 340°F, 在某些情况下可达 450°F。在挤压辊口型下通过的涂层整个厚度的涂施跨越载体的宽度。此后, 通过同冷却辊 17 接触, 使挤压的涂层立即冷却, 从而使挤压的透明涂层硬化。用冷却辊冷却工序将在下面更详细的讨论。挤压涂装的载体缠绕在卷绕辊 20 上。

加颜料的彩色涂层材料 22 经溶剂浇注在载体 12 的挤压的透明涂层侧。彩色涂层 22 可含用作漆膜粘合剂的各种聚合物, 如热塑性的、可热成形的和耐候性的丙烯酸类、聚氨酯类、乙烯基类、含氟聚合物及它们的共混物。含氟聚合物优选含 PVDF 或 PVDF 的共聚物树脂。优选的彩色涂层配方是 PVDF 共聚物和丙烯酸系树脂的共混物。丙烯酸系成分优选包含 PMMA。当然, PEMA 也可以用。此外, 还可加入均匀分散在彩色涂层的反光片, 以产生具有金属外观的汽车薄膜。例如, 溶剂浇注彩色涂层的配方曾在 Spain 等人的国际申请 WO 88/07416 讨论过, 这篇文献在此用作参考。在透明涂层上溶剂浇注彩色涂层后, 在高温下干燥彩色涂层, 使溶剂蒸发, 然后将涂漆的载体缠绕在卷绕辊 38 上。在载体片材的彩色涂层侧可以涂施任选的胶料或粘合剂涂层。



在本发明的另一具体实施方案中,透明面漆 10 可以薄膜形式涂施于载体 12 的表面上,面漆薄膜一般厚度约为 0.1 密耳—3.0 密耳。较厚的面漆可用于含反光片底漆的某些多层薄膜。载体优选为定向的聚酯浇注薄膜,如 DuPont MylarA 或 Hoechst Hostaphan 2000。载体片材的厚度可为 0.48—3.0 密耳,但优选为 1.42—2.0 密耳,这种厚度对其后的涂覆和层压操作功能最好,即卷材的控制和传热性能效果最好。

在本具体实施方案中,载体膜经解绕,然后送到挤压涂装口型 16,在此,透明面漆 10 挤压涂装在载体片材上。面漆的配方优选为含氟碳/丙烯酸系共混物。如聚偏氟乙烯。如 Kynar720 (Elf Atochem),和聚甲基丙烯酸甲酯,如 Plexiglas VS100 (Atohass),的可挤压的固体聚合物。在这些共混物中氟碳聚合物的含量可为约 50%—70%,丙烯酸酯系的含量可为约 30%—50%。其它的氟碳类聚合物、其它的丙烯酸类以及它们的共聚物也可用作面漆。为了在最终产品得到所希望的光泽、DOI(清晰度)和耐摩蚀、耐候和耐冲击性能,优选的面漆厚度约为 0.5—2.0 密耳。所产生的透明漆膜不是自由膜或自支持膜,需要用载体片材 12 在整个过程中予以支持。

图 2 较详细地概要说明一般在图 1 中说明的挤压涂装过程中的先后的几个工序。图 3 到图 5 概要说明用于生产模制塑料轿车车身板上的汽车外壳优质漆层的挤压涂装法的先后的工序。挤压涂装的透明涂层/彩色涂层膜粘合于模制塑料轿车车身板的外表面使形成成品车身板的高光泽/高图象清晰度的保护性装饰外表面。图 2 到图 5 可理解为本发明的应用挤压涂装薄膜的一个具体实施方案,其它应用也属于本发明范围内,只要在基体板涂施保护性装饰表面膜。

关于图 2,首先将载体 12 涂以任选的隔离涂层,此层可为挤出的透明涂层提供控制光泽和图象清晰度的工具。图中示明载体膜 12 的供应辊 18,在用传统的照相凹版印刷园筒 24 将隔离涂层材料 23 涂施于载体表面之前,载体片材要经过一串辊。隔离涂层优选为聚硅氧烷为基础的液体,通过传统的涂覆法,如照相凹版印刷法或直接或逆辊涂覆,涂施于载体上。然后将隔离涂覆的载体通过炉 26 使

隔离涂层干燥。干燥炉优选含一冲击空气炉,足可使隔离涂层干燥和交联。要优选控制隔离涂层的涂施,以产生干燥膜的高光泽表面。

然后将经隔离涂覆的载体片材 27 离开干燥炉 26 而进入挤压涂装操作,在此,挤压机口型 16 将透明涂层薄膜 10 挤压涂于载体片的隔离涂覆的表面上。经过挤压涂装后,立即将透明涂层膜经过冷却辊 17,在此将薄膜有控制地冷却。一个或多个水冷辊可以用来同载体片材接触,产生有控制地降温。载体冷却过程也控制了成品的外部光泽和图象清晰度。然后,经挤压涂面漆的和隔离涂覆的载体薄膜 28 缠绕在卷绕辊 20 上。

再次来看图 1,载体 28 的透明涂层侧用溶剂浇注彩色涂层涂覆。通过逆辊涂覆站 30 涂施溶剂浇注彩色涂层材料 22,当然,可以用照相凹版印刷术或其它溶剂浇注或涂覆方法涂施彩色涂层。然后,将含挤压的透明涂层和溶剂浇注的彩色涂层的涂漆膜 32 通入干燥炉 34。彩色涂层优选在炉温约 250°F — 400°F 进行干燥。如众所周知地,干燥优选以多步进行。通过干燥过程将溶剂气体排除,留下的薄膜 36 退出干燥炉。薄膜 36 含有硬化的彩色涂层而彩色涂层粘合在隔离涂覆的载体片材上的挤压涂装的透明涂层上。然后,将薄膜 36 缠绕在卷绕辊 38 上。

接着,载体上的漆层的彩色涂层的侧涂以胶料涂层,如热塑性粘合剂。氯化聚烯烃(CPO)粘合剂用作粘合涂层以粘合于热塑性聚烯烃制的基体上。优选的 CPO 胶料涂层配方包括混有溶剂,如甲苯的 Hypalon 827B(DuPont),聚合物与溶剂的比例约为 25%/75% 重量。

关于图 3,涂漆载体 36 随后通过干油漆转印一层压技术层压到热成形的聚合物衬片上。层压工序包括将载体片材与透明涂层分开,同时将透明涂层和彩色涂层粘合于半硬质衬片 40 上。最后,衬片 40 缠绕在供应辊 41,然后解绕并送到转印一层压沿 42。衬片的厚度优选为约 10—40 密耳,而 20 密耳的衬片是更为优选的。衬片可由各种聚合物材料制成,如热塑性聚烯烃、聚酯、ABS、尼龙、PVC、聚碳酸酯、聚芳基化物,或聚烯烃,如聚丙烯或聚乙烯。衬片和涂漆载体在热的层压筒 44 和压力辊 46 之间通过,加压使重叠的片材相

接触,并在足以活化粘合胶料涂层的温度下加热重叠的片材,这可使粘合胶料涂于干彩色涂层上。或者,在透明涂层和彩色涂层层压到衬片之前,将胶料同衬片共挤压或将胶片层压到衬片上。图4的过程是将漆层(透明涂层/彩色涂层)转印到半硬质热成形的衬片的表面上。

转印一层压工序后,将载体片材27与得到的层压片分离,并缠绕在解绕轴48上,得到的层压片49(含热成形的衬片和粘合的彩色涂层和透明涂层)缠绕在卷绕轴50上。得到的层压片49的露出的透明涂层侧用于测量图象清晰度和光泽。隔离涂覆的载体片材27的光滑表面转印到片材的透明涂层侧,并复制到层压片的光滑表面,后者产生高光泽和高图象清晰度的外观。本发明可达到大于60的高图象清晰度和在 20° 大于75的高光泽。

图4说明另一种方法将透明涂层/彩色涂层漆膜转印到热成形衬片上。在此具体实施方案中,衬片52连续从挤压口型54中挤出,同时,由载体支持的漆膜36从辊38中解绕,并连续挤压层压到衬片(这时衬片正在由片材挤压和生成。)衬片可由任何可挤压的聚合物材料制成,这些聚合物材料选自前面讨论的支持转片材料。得到的层压片(含层压到挤压的片材52上的载体支持的透明涂层/彩色涂层膜)送到研光机/冷却辊组套58以硬化衬片和将透明涂层/彩色涂层粘合于衬片上。在除去隔离涂覆载体片材27后,将成品漆膜层压板56缠绕在卷绕轴58上。

关于图5,涂漆的衬片49(来自图3)或56(来自图4)送到热成形工序,在此,衬片热成形为所希望轮廓的三维形状。热成形操作般包括将涂漆的衬片放在真空成形机57中,并将其加热到温度约 270°F — 540°F 。在成型操作时将衬片的涂漆一侧露出。将层压板加热到所要求的温度后,通过在真空成形支架抽真空,使熔化的塑料成为支架工作表面的形状,从而层压片真空成形形成所要求的三维状。压力也可用来迫使片材充满工具。支架就地停留足够长,以冷却塑料成固体,此外,从其表面除去层压片,以形成涂漆层压片58的三维轮廓形状。在一个具体实施方案中,漆层拉伸大于热成形工序的未

拉伸状态约 40—150% 而不会退光泽、破裂、应力增白, 否则会影响汽车外壳的耐久性和原来存在于热成形前复合油漆涂层的光泽和图象清晰度的外观性能。在一具体实施方案中, 由热成形片材所保留的图象清晰度超过 60 (在 HunterLab Dorigon D—74R—6 仪器上测得的)。在这种伸长率下, 20° 光泽测得至少为 60, 60° 光泽测得至少为 75。在某些涉及很少或没有成形的热成形情况下 (因此, 很少或完全没有拉伸), 成品产品具有高度保留的光泽和图象清晰度。

在热成形工序和口型切割工序以后, 将所得到的涂漆热成形外壳 58 放在具有轮廓模面的注模 59 中, 此轮廓模面与热成形外壳 58 的透明涂层侧的轮廓外表面相匹配。将聚合物注模材料注入模中, 压向热成形片材的衬片侧, 使基体材料粘合于热成形体上。从模中取出得到的板 60 后, 得到具有轮廓装饰外表面的硬质基体板, 此基体板含热成形的衬片以及其粘合的透明涂层、彩色涂层、胶料涂层, 如果需要还含有粘结层。用于成品板的基体塑料模制材料的优选聚合物是可与制造衬片材料相容的聚合物。这些可以包括热塑性聚烯烃类、ABS、尼龙、聚酯、聚碳酸酯和聚氯乙烯。这些材料可与制造衬片的相应材料相容。

转印一层压、热成形和注模工序可以由对本专业人员熟知的各种加工工序来完成, 并且已经有过讨论, 例如 Spain 等人的国际申请 WO 88/07416 和 Rohrbacher 的美国专利 4, 902, 557 就讨论过, 这些文献在此作为参考。

在本发明的一个具体实施方案中, 图 2 概要说明可成串进行或作为两个单独操作的两步法: (1) 用硅氧烷隔离涂层或光泽控制隔离涂层照相凹版印刷聚酯载体薄膜, 和 (2) 将透明面漆挤压涂装在由第一步操作得到的硅氧烷隔离涂覆的或光泽控制隔离涂覆的载体上。如前所指出的, 载体的隔离涂层表面是任选的。载体薄膜 12 由供应辊 18 解绕, 此膜被送到照相凹版印刷站, 在此, 隔离涂层或光泽控制涂层经照相凹版涂覆于载体薄膜上。用硅氧烷隔离涂层或光泽控制隔离涂层涂覆的载体薄膜通过 325—350°F 冲击空气的 20 英尺长的干燥炉 26, 足以使载体薄膜上的硅氧烷隔离涂层或光泽控制隔离涂

层干燥和交联。在干燥炉的第一段,硅氧烷隔离涂层或光泽隔离控制涂层足够交联并永久地粘合于载体上。硅氧烷隔离涂层干沉积重量是 0.5—1.0 克/米²,光泽控制涂层的干沉积重量是 3—5 克/米²(或者,涂硅氧烷的 PET 可以从制造商直接购买,例如 American Hoechst 1545)。经干燥和交联的涂覆的载体膜 27 离开干燥炉 26,到达压出口型 16,在此,将挤压出的透明的面漆 10 涂施于隔离涂覆的载体。

图 1 概要地说明将溶剂浇注 PVDF/丙烯酸系彩色涂层材料 22 辊涂于 PET 载体上的透明挤压的面漆。挤压的透明涂膜 28 送到辊涂站 30,在此,聚偏氟乙烯/丙烯酸系加颜料的彩色涂层辊涂于挤出的涂面漆的载体。在彩色涂层中所含的全部 PVDF 共聚物/丙烯酸系聚合物固体中聚偏氟乙烯共聚物与丙烯酸系聚合物的重量比优选为 75/25。在这项应用中优选使用了 Kynar 7201 (ElfAtochem) 和 Elvacite 2008 (I. C. I.)。涂有彩色涂层的片材 32 进入干燥炉,干燥炉有三个各为 160⁰、240⁰ 和 360⁰F 的干燥区。在离开干燥炉之前彩色涂层经干燥和熔融。

图 6 说明成品车板的截面,其中包括了由透明涂层 61 形成的轮廓外表面,透明涂层已挤压涂装和粘合于下面的彩色涂层 62,还包括将透明涂层/彩色涂层的复合涂层的彩色涂层侧粘合于热成形的衬片 66 的胶料涂层 64 和最下面的硬质基体板 68。透明涂层/彩色涂层漆膜的轮廓的装饰外表面提供了高光泽高图象清晰度,其中,通过透明的涂层可看到彩色涂层。

上述讨论的具有低于 20 密耳的衬片的许多结构可以直接放入注模而不介入热成形工序。然后,将塑料模制材料注入模中,并将层压板在模腔的轮廓表面成形,同时,塑料模制材料形成成品装饰件的基体板。许多透明涂层、彩色涂层和胶料涂层箔可通过这种模塑法形成成品件,或这种结构可以首先层压到 3—15 密耳的柔性衬片,如乙烯基类、尼龙或聚氨酯,除去载体,然后,在注模机中形成层压板,得到成品部件。这种模塑技术过去已经用于工业中制造汽车内部用膜。



图7说明本发明的另一种形式,其中,透明涂层和彩色涂层按顺序挤压在普通的载体片材上。在此具体实施方案中,用和图1和图2中叙述的相似方法将透明涂层材料10首先挤压到任选的隔离涂覆的载体片材70上。透明涂层材料通过第一个挤压口型72将透明涂层挤压涂于任选隔离涂覆的载体表面上。将涂有透明涂层的载体片材立即通过第一个冷却辊,在此,透明涂层硬化。然后,载体连续将硬化的透明涂层送到第二个挤压口型76,在此,将彩色涂层材料75直接挤压涂装在透明涂层上。然后,彩色涂层立即经过第二个冷却辊78进行有控制的冷却,具有透明涂层/彩色涂层漆膜的载体片材缠绕在卷绕辊80。

图8说明挤压涂装法的一个具体实施方案,其中,经共挤压涂于任选隔离涂覆载体片材上而形成多层膜。在此方法中,任选的透明涂层和彩色涂层由含两个分离的挤压机的单一挤压涂装站挤压涂装。第一个挤压机82含透明的面漆材料,第二个挤压机84挤出加颜料的彩色涂层材料。将这两个挤压机的熔流送到进给滑块86,进给滑块86决定了最后共挤压膜中每种成分的相对厚度。在一个具体实施方案中,透明涂层材料如上所述为含约50—70%PVDF和约30—50%丙烯酸系树脂的PVDF/丙烯酸系树脂的掺和物。彩色涂层如上所述是PVDF共聚物/丙烯酸系树脂的共混物。为彩色涂层厚度的1—2倍的透明涂层是一优选的具体实施方案。分开的熔流从进给滑块86向挤压机口型88。然后,熔体89挤出到聚酯载体90上,聚酯载体从供应辊92解绕后经过挤压机口型窄缝。随后,将涂覆的箔立即送到冷却辊94并缠绕在卷绕轴96上。具有适当的胶料或粘结层系统的这种箔可以如图3所述的层压,得到的层压板可经热成形、冲切和注射包层得到成品汽车部件。

在另一具体实施方案(未示出)中,胶料涂层、彩色涂层和透明涂层材料经三台分离的挤压机挤出。一台挤压机供应胶料涂层,第二台挤压机供应彩色涂层,第三台挤压机供应透明涂层。然后,将从每台挤压机挤出的熔体送到一共同的进给滑块,所得到的分配熔体经挤压机口型挤出到经过挤压机的聚酯载体上。



简单地看图 9, 在图 7 和图 8 的具体实验方案中提到的胶料涂层、透明涂层和彩色涂层材料可以先制成丸粒状。将干的共混物配方送到挤压机加料器 98, 然后经过双螺杆混合挤压机 100 挤出形成挤压出的多股 102, 然后送到冷却浴 106。在此使挤出物硬化, 随之送到切碎机 108, 在 110 得到成品丸料。前述的挤出的胶料涂层、透明涂层和彩色涂层可以用图 9 方法制成丸粒状。


图 10 概要说明在聚酯载体上按顺序挤压两种涂层材料得到多层的透明涂层/底漆/胶料涂层的方法。在此方法中, 透明涂层材料经第一台挤压口型 112 涂于隔离涂覆的载体 114 上。在通过冷却辊 116 后, 涂面漆的载体通过具有一对挤压机 120 和 122 的第二个挤压站 118。成丸粒状的彩色涂层材料和胶料涂层材料送到各台挤压机上, 然后排出物被送到进给滑块 124, 再通过挤压机口型 126 而涂于具有透明涂层的载体。进给滑块导入 85/15 比值的彩色涂层与胶料涂层厚度。共挤出的彩色涂层侧涂于在外侧具有胶料涂层的透明涂层上。透明涂层和挤压的彩色涂层/胶料涂层在冷却辊 128 和压力辊 130 的间隙层压。然后层压板经冷却辊并缠绕在卷绕辊 132。此箔可层压于未涂底漆的衬片材料(如前所讨论的材料)而不是如图 4 中的涂底漆的 ABS, 得到可热成形、冲切和注射包层的层压板, 产生具有高光泽和高图象清晰度的成品汽车外用部件。

图 11 概要说明用挤压涂装和照相凹版印刷生产外用箔的方法。将聚酯载体片材 132 从供应辊 134 解绕。聚酯卷材经过托辊到达照相凹版印刷站 136, 在此, 涂施隔离涂层或光泽控制涂层; 然后将涂覆的卷材 138 在照相凹版印刷炉 140 干燥。干燥后的隔离涂覆或光泽控制涂覆过的卷材经过托辊到达挤压涂装站 142, 在此, 透明面漆挤压涂装于卷材, 并通过同冷却辊 143 接触而硬化。这些过程已在图 2 中讨论过。涂面漆的卷材 144 经过托辊到达一系列的照相凹版印刷站 146、148 和 150 以及成串的照相凹版炉 152、154 和 156, 在此, 印刷图案(如木纹、绘图、或几何图形)涂在带面漆的卷材上, 如图 2 所示。印刷过的卷材 158 经过托辊到达有两台挤压机 162 和 164 的挤压涂装站 160, 在此, 经共挤压将彩色的胶料涂层施于印刷的卷

材上,如图 10 所示。成品装饰外用箔 166 经挤压层压和通过冷却辊 167 和托辊到达卷绕辊 168,此箔可层压到衬片上,经热成形,冲切和注射包层得到成品汽车外用部件,如带图案的铝车身侧面模制品。

图 12 概要说明依次用厚板挤压和挤压涂装法生产汽车外用层压板的生产方法。厚板共挤压线有两台挤压机。第一挤压机 170 的供料是干丸粒状或干流动粉状的可挤压材料其中含 ABS、聚烯烃、聚碳酸酯或其它的适用于柔性的层压衬片的可挤压的热塑性材料。第二个挤压机 172 的供料是干丸粒状或干流动粉状的可挤压材料,如丙烯酸类、CPO、聚氨酯和其它用作层压外用箔的胶料材料。将这两台挤压机的熔流供到进给滑块 174,这里可控制最后共挤压板中每种成分层的相对厚度。然后将分配的熔体 175 压经口型 176 到达由三台温度控制辊 178、180 和 182 组成的研光组中。其挤压板 175 水平地送到三辊研光机组的上面辊 178 和中间辊 180 之间的一组通道中。上面辊用于计量,中间辊设置线速度以支持基体至开始固化。下面的辊 182 用于平滑胶料涂层露出的表面并完成冷却基体以供进行适当的处理。经冷却的涂底漆的片材 184 通过托辊到达有两台挤压机的挤压涂装站,在此,彩色涂层和透明面漆共挤压到涂底漆的片材上。彩色涂层材料由加料漏斗 186 送到第一台挤压机 187,透明涂层材料由加料漏斗 188 送到第二台挤压机 189。第一台挤压机 187 的原料是混合的加颜料的 PVDF 共聚物/丙烯酸系树脂彩色涂层,第二台挤压机 189 的原料是 PVDF/丙烯酸系透明面漆,来自两台挤压机的熔流送到进给滑块 190,在这里决定了最后共挤压薄膜中的每种成分的相对厚度。来自进给滑块的分配的熔体流入挤压口型 192。分配熔体送到含高硬度支持辊 194 和冷却辊 196 的挤压涂装机的间隙。涂底漆的衬片进入挤压间隙,高光泽聚酯载体薄膜 198 由供应辊 200 送到冷却辊 196。聚酯薄膜用于增强最后产品的光泽,因为共挤压薄膜的面漆复制了聚酯卷材的光滑的高光泽表面。复合结构(衬片、胶料涂层/彩色涂层/透明涂层/载体薄膜)经过间隙缠绕在冷却辊上。然后,层压板 202 通过托辊送到卷绕辊 204。

图 13 概要地说明相似于图 12 的一个具体实施方案,其中,依次



用平直挤压线和两个挤压涂装站生产具有热成形的保护片材的外用层压板。如图 12 所示的平直挤压线共挤压涂底漆的衬片 206。这种涂底漆的衬片经过托辊进入挤压涂装站 208 的间隙,在此,彩色涂层和透明面漆共挤压在衬片的涂底漆的表面上,彩色涂层/透明面漆经过冷却轴产生外用层压板 210。此得到的层压板经过托辊进入第二个挤压涂装站 212 的间隙,在此,热成形的保护涂层挤压在层压板的涂面漆的表面。诸如乙烯—丙烯酸系共聚物或聚丙烯的热成形材料可以作为保护层加以挤压涂装。具有热成形保护涂层的外用层压板可经热成形、冲切和注射包层得到具有临时保护层的成品部件,此保护层在运输装配和涂漆中保护了这些部件。经这些操作后将保护涂层剥去得到成品部件。保护涂层也可用作涂料面具。

简要地参看图 14 和 15,这些图概要说明一种模塑法。其中,使用由常规的溶剂浇铸和挤压涂装法或两法结合生产的模塑外用箔或模塑层压板可以生产成品汽车外用部件。对于具有轻拉伸和半径角的浅拉伸部件(0.125"—0.25"),可以用模塑箔生成装饰性汽车外用部件。如图 14 所述的模塑箔 214 放在注模机的模腔 216 内,PET 载体薄膜 218 面向模的腔侧。关闭模,将箔夹在模腔各侧之间。将熔融的塑料 220 注入模腔。面向箔的胶料涂覆面 222,迫使模塑箔符合模腔形状。胶料涂层将箔粘合于注模塑料,后者形成基体板 223。模制的部件 224 示于图 15。然后打开模,移除载体片材和任何由模塑法产生的毛边,得到装饰的车身外用部件 226。

对于深拉伸模塑部件,在图 14 和 15 中说明的方法中用模塑层压板生产装饰车身外用部件。这种模塑层压板的制法是先将模塑箔层压到柔性衬片上,如柔性的乙烯基类聚合物、聚氨酯或前所讨论的尼龙片材。将此模塑层压板放在注模机的模腔内,使模塑层压面漆面向模的腔侧。在关模后,在注射包层可改进成品部件外观之前,预热层压板或吹塑或真空成形层压板到模腔。层压板符合模的形状,在注射过程很少发生收缩和烧透的情况。熔融的塑料靠衬片注射,迫使模塑层压板符合模腔形状。衬片将层压板粘在注模塑料上。打开模,切去层压板的毛边,得到成品外用部件(未示出)。

作为另一替代方法,在 Spain 等人的国际申请 WO 8/07416 中叙述的夹物模压法的转印一层压、热成形和注模工序可以用来生产成品汽车车身板和部件。

图 16 中表示本发明的另一具体实施方案,此具体实施方案包含三层共挤压,这包括在 230 挤压透明涂层、彩色涂层和胶料涂层。透明涂层、彩色涂层和胶料涂层以这样的次序在口型进给滑块 232 中同来自挤压机 234 的衬片结合在一起。衬片为三层共挤压薄膜提供了支持。含共挤压衬层的聚合物材料可为任何可挤压的材料,如 ABS、热塑性聚烯烃、聚丙烯或 PETG。然后,得到的四层共挤压物 236 挤压涂装在 PET 载体片材 238 的表面,再送到挤压机口型孔。载体 238 可含各种聚合物材料,如 PET 或 PETG。在一个方法中,透明涂层、彩色涂层和胶料涂层由单一的挤压涂装站用三台分离的挤压机挤压涂装,如图 16 说明的。一台挤压机含前面叙述的 PVDF/丙烯酸透系明面漆。第二台挤压机中加入加有颜料的 PVDF 共聚物/丙烯酸系彩色涂层,如前所述。第三台挤压机中加入丙烯酸系胶料涂层材料,如 Plexiglas VS100(Atohaas)。来自这三台挤压机的熔流送到进给滑块 232,以控制最后共挤压薄膜中每种成分的相对厚度,优选的透明涂层/彩色涂层/胶料涂层的比值是 45/45/10。分配的熔体 236 从进给滑块流到挤压机口型。然后将分配的熔体挤压到聚酯载体片上。载体片材可同挤压薄膜的涂层同时挤压在载体上,如图 16 所示,或者三层挤压的薄膜可以涂在由供应辊解绕的载体片材上。然后,将此涂覆过的箔经过冷却辊和托辊到达卷绕辊 240。或者,此箔可以层压到未涂底漆的 ABS 以代替涂底漆的 ABS,从而产生层压板,后者可经热成形、冲切和注射包层得到成品汽车部件。

本发明的另一具体实施方案是没有透明涂层但可以使用的挤压彩色涂层。含成品的耐候外层的挤压彩色涂层可以由各种热塑性和热成形的聚合物制得,例如丙烯酸类树脂,聚氨酯、乙烯基类树脂、含氟聚合物以及它们的混合物。近来优选的可挤压聚合物彩色涂层材料包含聚偏氟乙烯(PVDF)和丙烯酸类树脂的共混物。优选的丙烯

酸树脂是聚甲基丙烯酸甲酯聚合物(PMMA)。当然,聚甲基丙烯酸乙酯聚合物(PEMA)也可以使用。在聚偏氟乙烯 Kynar 720(Elf Atochem)的优选配方中含有 55% 的此配方,VS—100 丙烯酸系聚合物(Atohaas)含 23%, Tinuvin234 紫外吸收剂(Ciba—Geigy)含 2%, 二氧化钛和混合的金属氧化物颜料含 20%。

当挤压涂装时紫外吸收剂的提浓物和丙烯酸系树脂可以混合并加到挤压机内 PVDF/丙烯酸系丸粒中。在挤压机中这些提浓物也可包括同丸粒混合的颜料和其它添加剂,例如混合的金属颜料和二氧化钛颜料一般呈丸形预分散在丙烯酸系树脂(VS—100)中。各种颜料丸粒可同 Kynar 720 树脂 VS—100 丙烯酸系树脂和 Tinuvin234 混合,经干共混,然后在双螺杆挤压机中混合。挤出彩色丸粒可用来检查颜色。

实施例 1

将下列配方的可挤压的透明涂层聚合物材料制成丸粒状,然后将丸粒送入挤压机将得到的透明层挤压涂装于通过挤压机口型窄缝的载体片材上。

成分		份*
1	Kynar 720 聚偏氟乙烯(PVDF) Atochem North America. Inc.	65.0
2	Elvacite 2042 聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA) E. I. DuPont (卖给 ICI)	35.0
3	Tinuvin 234 紫外线稳定剂 羟基苯基苯并三唑 Ciba - Geigy	2.0

* 在此和其它实施例中,每种成分的“份”是指重量份。

Kynar720 是挤压级 PVDF, 相当于通常用于溶剂浇铸 PVDF/丙烯酸系配方的 Kynar 301F。Kynar720 的熔融温度的 167°C, T_g 约为 -38—41°C, 在 215°C 熔融粘度(测量以帕·秒表示)在 100, 500 和 1000 升/秒各为 1, 153、470 和 312。Elvacite 2042 是聚甲基丙烯酸乙酯 (PEMA), 它与 PVDF 是相容的, 是和用于标准溶剂浇注 Avloy[®] 透明涂层相同的丙烯酸系树脂, 选用这种配方以模拟标准 Avloy[®] 透明涂层配方。(Avloy 是 Avery Dennison Corporation, 本发明受让人的商标)。通过 3.25" Davis 标准单螺杆挤压机将此配方混合两次得到均匀的共混丸粒; 但是, 在后面的实施例中为了更好的分布混合, 使用双螺杆制丸粒。在挤压成丸粒之前, 在干燥机中于 130°F 干燥两种树脂四小时。在挤压过程中, 在螺杆的压缩区使用了真空通气口以进一步排除湿气和其它的挥发性成分。开始向挤压机供料, 设置加热元件或挤压机区域在 (1) 420°F、(2) 430°F、(3) 430°F、(4) 430°F、(5) 430°F、(6) 430°F 适配器、(7) 430°F 口型, 但观察值是 (1) 416°F、(2) 418°F、(3) 427°F、(4) 423°F、(5) 428°F、(6) 424°F 适配器, (7) 429°F 口型。用 34 安培将螺杆保持在 70 转/分钟, 由两台 20 筛目的筛串列组成的过滤筛组用来清洗熔流。将材料制丸粒, 在制丸粒前用 9—10 英尺的水浴浸 9 秒钟以冷却挤出物。压出用于判断丸粒的均匀性。

将材料挤压涂装在 2 密耳的高光泽的聚酯薄膜上。此聚酯薄膜是 American Hoechst 公司的 Grade 2000, (此挤压材料在 100、500 和 1,000 升/秒的熔融粘度(帕·秒)各约为 752—769、303—308 和 200), 聚酯载体提供了光滑有光泽的表面, 在其上, 热的挤出物可形成厚度约 0.1 密耳到约 2—3 密耳的透明薄膜。通过挤压涂装的线速度和挤压机的螺杆速度可以调节得到薄膜的厚度。线速度越快, 膜越薄, 螺杆速度越快, 膜越厚。在随后的操作中, 如涂覆和层压, 聚酯载体还作为透明薄膜的衬片。在本实施例中, 使用 2.5 英寸的挤压机将 1 密耳的 PVDF/丙烯酸类透明漆挤压涂装于 2 密耳的光泽聚酯载体上。将混合的丸粒在送到挤压机前在干燥器于 130°F 干燥两小时。此挤压机具有五个加热区, 各设置在 (1) 390°F、(2)

400^oF、(3)410^oF、(4)420^oF、(5)420^oF。螺杆速度保持在 60 转/分钟。无光泽的冷却辊在整个操作期间保持在 75^oF。使用间隙压力 20 磅和不进行电晕处理以增强薄膜和聚酯载体间的粘合。在这些设置下,得到相应重量为 38 克/米² 的公称 1 密耳厚度的透明薄膜。这种挤压涂装产生了由 2 密耳的光泽 PET 用 1 密耳的透明 Avloy[®] 面漆组成的卷轴。但是,挤压的 Avloy[®] 面漆粘合于 2 密耳的光泽 PET 载体,不会从载体脱离。

使用与上述相同的挤压涂装条件,用 Hostaphan 1545 硅氧烷涂覆的聚酯作其载体,再得到两支卷轴。当将透明涂层配方挤压到硅氧烷化的 PET 载体时,挤出的透明薄膜卷绕在冷却辊,这是由于挤出的薄膜和硅氧烷化聚酯之间粘合不强。通过将光泽冷却辊换为无光泽的冷却辊可以解决这问题,无光泽冷却辊更容易与挤压膜脱离。此辊再进行实验室评价。透明 Avloy[®] 透明涂层的反面经由无光泽冷却辊的无光泽漆面浮雕。然而,当此冷却辊涂以标准的溶剂为基础的 Avloy[®] 白色涂层时,将此涂覆的薄膜干燥,然后层压(400^oF 的橡胶辊,10 英尺/分钟)在涂过衬漆的 19 密耳厚的灰 ABS 片材上。除去载体后,经层压的样品未显示出无光泽冷却辊的结构。当将此样品热成形(19 秒,330^oF 表面温度)时,无光泽辊表面的结构是明显的。从硅氧烷化的 PET 上将挤压的薄膜剥离为是弱的,剥离强度为 10 克/英寸。当将此透明涂层配方挤压涂装在硅氧烷化的隔离纸上时,可得到类似结果,但挤压薄膜复制了纸料的结构。

在相同条件下,用聚丙烯薄膜作为载体,用上述相同条件挤压涂装卷轴。当热的挤压物接触其表面时,聚丙烯载体变形,引起成品薄膜的收缩,但是,挤压的 Avloy[®] 透明涂层很容易与聚丙烯载体脱离。在后面一个试验中,当聚丙烯涂覆的纸用作载体时,热挤压物不变形,聚丙烯涂覆的纸不收缩,因为纸料起了支持作用。Avloy[®] 透明面漆容易与这种载体脱离,但它露出从纸料转印来的结构。

实施例 2

在实施例 1 叙述的配方和下列配方之间进行了对比评价:

成分		份*
1	Kynar 720 聚偏氟乙烯(PVDF) Elf Atochem North America	70.0
2	VS100 甲基丙烯酸甲酯(PMMA) Atohaas	30.0
3	Cyasorb P 2098 紫外光稳定剂 2—羟基—4—丙烯酰氧乙氧基二苯酮 Cytec	2.0

VS100是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),称为 Plexiglas,可与PVDF相容,温度/粘度情况与Kynar720紧密相配;此配方被选是由于具有卓越的挤压熔融强度。VS—100的T_g约为98—99℃,在100、500和1,000升/秒的熔融粘度(以帕·秒计)各为940、421和270。在挤压涂装过程,实施例1的配方绕在光泽冷却辊上。为防止失败,开发了新的配方,新配方涂层不粘合于硅氧烷化的PET,并易于同光泽冷却辊脱离。由于增加了Kynar720量和提高了丙烯酸类树脂的T_g,降低了这种配方的粘合性,Elvacite丙烯酸2042和VS100丙烯酸系的T_g各为65℃和100℃。Kynar丙烯酸系的比值由65/35变为70/30。这种配方容易与硅氧烷化的聚酯卷材和高光泽冷却辊脱离。在后面的一个试验中,它与标准的聚酯卷材脱离。

用Werner Pfleiderer制造的型号53MM的双螺杆挤压机将此配方混合,得到均匀的共混丸粒。双螺杆共旋转,其构型叫做Avery Dennison“A”。在挤压成丸粒之前,在干燥器中于160^oF将两种树脂干燥4小时。在挤压过程,螺杆的压缩区的真空通气口用来进一步排除湿气和其它挥发性成分。开始向挤压机送料,将加热元件和挤压机的各层设置为:(1)100^oF、(2)360^oF、(3)360^oF、(4)360^oF、

(5)360⁰F、(6)360⁰F、(7)360⁰F。但观察值是(1)108⁰F(2)360⁰F、(3)374⁰F、(4)366⁰F、(5)360⁰F、(6)355⁰F、(7)358⁰F。螺杆保持在66转/分钟。此配方的熔融温度保持在355⁰F,由三个不同丝网:20、40、60组成的过滤筛组用来清洗熔流,材料被制成丸粒。

丸粒被挤压涂装在1.42密耳高光泽的涂有硅氧烷的称为Hostaphan 1545的PET上。(此挤压材料在100、500和1,000升/秒的熔融粘度(帕·秒)各为803—829、373—376和248—250)。聚酯载体提供了光滑的光泽表面,在其上,热挤压物可形成厚度约0.1密耳—2-3密耳的透明薄膜。(4)挤压涂装的线速度和挤压机螺杆速度如上所述可调节得到的透明薄膜的厚度。在随后的操作,如涂覆和层压中,聚酯载体支持透明薄膜。在此实施例中,用单刮板螺杆的6.0英寸挤压机将1密耳的PVDF/丙烯酸系透明面漆挤压涂装在1.42密耳的高光泽涂硅氧烷的聚酯载体上。在送入挤压机前,将混合的丸粒在130⁰F的干燥器中干燥2小时。挤压机有十一个加热区,各设置为(1)380⁰F、(2)370⁰F、(3)340⁰F、(4)340⁰F、(5)340⁰、(6)340⁰F、(7)法兰340⁰F、(8)适配器2(340⁰F)、(9)管350⁰F、(10)尾罩100⁰F和(11)口型350—365⁰F;口型为一T形缝,有五个区:(1)365⁰、(2)360⁰、(3)350⁰、(4)360⁰和(5)365⁰。口型的温度分布用来在整个口型维持均匀的熔体流。螺杆速度保持在15转/分钟,线速度为170英尺/分钟。在整个操作中高光泽冷却辊保持在60⁰F。更度较大和直径较小的间隙辊得到最高的间隙压力和最高光泽的成品膜。200筛目焊接的过滤筛组用于清洗熔流。在这些设置下,得到1密耳的透明薄,相应重量为38克/米²。成品膜是高光泽薄膜,不用电晕处理。

在上述的挤压涂装操作中得到两支卷轴;第一支卷轴的涂层厚度1密耳,第二支卷轴的涂层厚度为0.6—0.7密耳。此材料随后用含53.6份透明的载色剂、12.5份的环己酮溶剂、33.4份外用白颜料和痕量的铁黄、碳黑和铁红颜色的白色漆层涂以如图3的溶剂为基础的彩色涂层。炉的各区置于160⁰、240⁰和350⁰F。线速度保持在25英尺/分钟。涂板器辊保持在35英尺/分钟,测量辊保持在7英

尺/分钟。在这些条件下, 45 克/米² 的干彩色涂层沉积在 1 密耳 PVDF/丙烯酸系面漆上。

此层压板具有下列结构: 1.42 密耳的光泽 PET、公称 1 密耳的透明 PVDF/丙烯酸系面漆和 1.0 密耳的彩色涂层。此结构层压到如图 4 所示的涂底漆的 20 密耳的灰 ABS 衬片上。

将胶料涂层配方(下面所述)涂于图 2 所示的聚酯载体上, 然后将材料转印层压到图 3 所示的 ABS 片材上, 可以制得涂有胶料的 ABS 片材。为了测试, 通过逆辊涂覆机用胶料材料涂覆 2 密耳光泽 PET 薄膜 Hoechst Celanese 2000。在这些条件下, 6—7 克/米² 的丙烯酸系胶料涂层沉积在 PET 载体上。如图 3 所示, 将材料层压到一种 19 密耳厚的灰 ABS 片 General Electric Cycolac LS 的挤压片上。在层压中, 丙烯酸系胶料涂层转印到 ABS 衬片上。胶料配方如下:

胶料涂层配方

成分	份
1 二甲苯	61.0
2 丙烯酸树脂	29.0
3 甲乙酮	10.0

丙烯酸系树脂是特拉华州 Wilmington 的 ICI Acrylics, Inc., 的 Elvalite 2009。加工的层压板如图 6 所示经热成形和注模。在热成形后出现一些相分离, 造成透明涂层/彩色涂层的光泽和图象清晰度的下降。此箔可用作模塑箔, 不用真空成形, 用作浅拉伸部件。

实施例 3

下面的配方不出现相分离问题。将可挤压的透明涂层聚合物材料制成丸粒, 并将丸粒送入挤压机使得到的透明涂层挤压涂装在经过挤压机口型窄缝的载体片材表面上。

成分		份
1	Kynar 720 聚偏氟乙烯 (PVDF) Elf Atochem North America	60.0
2	VS 100 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) Atohaas	40.0
3	Tinuvin 234 UV 紫外线稳定剂 羟基苯基苯并三唑 Ciba-Geigy	2.0

选择此配方是由于其卓越的挤压熔融强度和为了减少 Kynar 720 树脂的相分离。使用双螺杆挤压机 (Werner Pfleiderer, model 53 MM) 混合此配方得到均匀共混的丸粒。挤压操作和在实施例 2 中叙述的相似,但是在挤压成丸粒前需将两种树脂在干燥机中 -40° 露点和 130°F 干燥 4 小时。用 600—660 马力和相应的 54—58 安培电流使螺杆保持在 63 转/分钟。此配方的熔体温度保持在 356°F 。由三种不同的丝筛 20、40、60 组成的过滤筛组用来清洗熔体流;将材料制成丸粒。

将此材料挤压涂装到 2 密耳的高光泽聚酯薄膜 American Hoechst 200 上,形成厚度约为 0.1 密耳到 2—3 密耳的透明薄膜。(挤压材料在 100、500 和 1,000 升/秒的熔融粘度(帕·秒)各为 752、366 和 242;熔融温度约 162°C , T_g 约为 32.6°C) 在随后的操作如涂覆和层压中,聚酯载体用作支持透明薄膜。在本实施例中,用 2.5 英寸的挤压机将 1 密耳的 PVDF/丙烯酸系透明面漆挤压涂装在 2 密耳的光泽聚酯载体上。在送入挤压机前,将混合的丸粒在 130°F 的干燥器中干燥 2 小时。挤压机有五个加热区,各设置为 (1) 390°F 、(2) 400°F 、(3) 410°F 、(4) 420°F 、(5) 420°F 。螺杆速度保持在 60 转/分钟,相应的线速度设置为 3.47 英尺/分钟。在整个操作过程,高光泽冷却辊维持在 60°F 。在这些设置中,制成 1 密耳的透明膜,相应重量为 $38\text{克}/\text{米}^2$ 。不用电晕处理。然而,在到达挤压涂装间隙之前对聚酯卷材使用电晕处理,则在 1 密耳的透明膜中显示半月形缺陷。由于电晕处理留在聚酯卷材上的电荷,在到达挤压涂装间隙,使透明膜变形和形成半月形缺陷前,不会消散。

上述挤压中生成两支卷轴,一支卷轴未进行电晕处理,另一卷轴进行了电晕处理。此膜随后涂以溶剂为基础的彩色涂层,如图3所示。用红色涂层(配方如下)逆辊涂覆此卷轴。在操作中室温为76°F,相对湿度为25%,线速度保持在15英尺/分钟。第一炉区设置为240°F,第二炉区设置为250°F。涂板器辊比值保持在115%的线速度,计量辊保持在20%的速度。在这些条件下,25克/米²的干彩色涂层沉积在1密耳的PVDF/丙烯酸系面漆上。

AVLOY[®]红色涂层

成分		份
1	Avloy [®] 彩色涂层的透明载色剂	74.32
2	DPP Red BO 460-36351	11.26
3	品红 D - 60 分散液	7.47
4	93 外用白	0.07
5	D - 60 紫色分散液	1.88
6	甲丙酮	2.50
7	环己酮	2.50

此结构具有如下的组成:2密耳的光泽PET,一密耳的PVDF/丙烯酸系面漆和0.6密耳的彩色涂层。此结构层压在20密耳的涂底漆的灰ABS衬片(L1826)上,如图4所示。此材料经热成形和注模(参见图6)。

这些样品显示出良好的光泽和超过60的图象清晰度。(图象清晰度是在HunterLab Dorigon D47R-6仪器上测量的。)此箔还可放在无热成形的注模中并模塑制成浅拉伸部件,如上面叙述的。要制深拉伸件,先要将箔层压到柔性的热塑性衬片上,如乙烯基类,聚氨酯或尼龙。柔性衬片有助于这些箔的伸长。这种层压(如图3)在如实施例2讨论的层压条件下操作。还可通过在熔融塑料注入前预热层压板并用压力或真空使材料聚取面的形状,不用热成形而注模制造层压板。选择柔性衬片是为了和注射包层树脂相容。

实施例 4

将下面配方的可挤压的透明涂覆聚合物材料制成丸粒,并将丸粒送入挤压机中,使得到的透明涂层挤压涂装于经过挤压机口型窄缝的载体片材的表面。

	成分	份
1	Kynar 720 聚偏氟乙烯 (PVDF) Elf Atochem North America	65.0
2	VS 100 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) Atohaas	35.0
3	Tinuvin 234 紫外线稳定剂 羟基苯基苯并三唑 Ciba-Geigy	2.0

用在实施例 2 和 3 讨论的双螺杆挤压机将此配方混合,得到均匀共混的丸粒。双螺杆是共转动的。挤压操作相似于在实施例 2 中讨论的,不同的是,两种树脂在挤压成丸粒前,在 130—150°F 干燥 2—3 小时。挤压机的加热元件或区域为(1)101°F、(2)358°F、(3)339°F、(4)359°F、(5)359°F、(6)361°F 和 357°F,用 700 马力和相应电流 68—78 安培使螺杆保持在 63 转/分钟。配方的熔融温度保持在 355°F,由三种不同筛目:20、40、60 组成的过滤筛组用于清洗熔流。将此材料制成丸粒。

将此配方挤压涂装在 2 密耳光泽的 American Hoechst 2000 聚酯薄膜上。聚酯载体提供了光滑的光泽表面,在其上,热挤压物形成厚度约为 0.1 密耳到 2-3 密耳的透明薄膜。在本实施例中,用 2.5 英寸挤压机将 1 密耳 PVDF/丙烯酸系透明面漆挤压涂装于 2 密耳光泽聚酯载体上。在干燥器中将混合的丸粒干燥,并在相似于实施例 3 中讨论的条件加热和速度下挤压。整个操作中高光泽冷却辊保持在 60°F。在这些设置下,得到 1 密耳厚的透明薄膜,相应重量为

38 克/米²。未进行电晕处理。当在到达挤压涂装间隙之前,对聚酯卷材使用高电晕处理,则在此 1 密耳的透明薄膜出现半月形缺陷。在到达挤压涂装间隙,透明薄膜变形并产生半月形缺陷之前,由电晕处理而留在聚酯卷材上的电荷不会消散。

在上述实验室挤压中得到两支卷轴;一支卷轴未进行电晕处理,另一卷轴进行了电晕处理。随后将薄膜涂以溶剂为基础的 Avloy[®] 黑色涂层(用 Bird 棒),然后进行干燥。溶剂为基础的黑色涂层具有下面的配方:

	成分	份
1	N-甲基吡咯烷酮	38.00
2	Elvacite 2042	4.06
3	Kynar 10052	12.00

树脂在 130[°]F 加热下溶解在溶剂中,然后加入下面的颜料分散液:

	成分	份
1	黑色分散液--GCW #428-A056	20.00
2	N-甲基吡咯烷酮	25.40
3	外用白	0.54

用保持在 400[°]F 的橡胶辊和速度 14 英尺/分钟将得到的箔层压到涂有丙烯酸系底漆的 30 密耳的黑 ABS 片材上。得到的层压板悬挂在热成形机中 29 秒钟,层压板表面温度达到 340[°]F。将悬挂的样品同类似制备的样品(来自实施例 3)进行比较以测定相对的起雾程度。由实施例 3 的薄膜制得的黑色 Avloy[®] 层压板显示出最低量的起雾且由实施例 4 的薄膜制成的黑色 Avloy[®] 层压板表现出最大起雾度。未进行进一步评价;实施例 3 由于在这些配方中丙烯酸系树脂重量较高被认为阻滞了相分离,从而是卓越的。

实施例 5

在实施例 2 配方和下面的配方之间进行了对比评价：

	成分	份
1	Kynar 2850 聚偏二氟乙烯 (PVDF) Elf Atochem North America	60.0
2	VS 100 聚甲基丙烯酸甲酯 Rohm and Haas	40.0
3	Tinuvin 234 紫外线稳定剂 Ciba-Geigy	2.0

Kynar 2850 是挤压级 PVDF 共聚物。Kynar 2850 的熔点约为 155°C, T_g 约为 -35—-40°C, 在 100、500 和 1000 升/秒下熔融粘度 (以帕·秒计) 各为 1, 170—1, 273、494—508 和 326—330。PMMA 同 PVDF 是相容的, 其温度/粘度关系与 Kynar 2850 紧密相配。选用此配方是由于可更抗相分离, 而相分离会造成成品部件起雾。

更为特别的是, Kynar 树脂的重结晶过程是其后的相分离过程的重要推动力。均聚物 Kynar720 的熔点 T_m = 165—170°C, 高于共聚物 Kynar2850 的熔点 T_m = 155—160°C。熔点的不同解释了均聚物比共聚物有较高的结晶度。这些聚合物相对结构的不同可解释这种熔点的不同。PVDF 均聚物是直链状, 其分子容易平行地排列形成晶体, 如聚乙烯, 而 PVDF 和六氟丙烯的无规共聚物不能形成类似的直链结构, 因为这些直链上有悬垂的 -CF₃ 三氟甲基, 从而部分地阻碍了这些链的排成直线。因此, 在成品 PVDF/丙烯酸系薄膜中 Kynar 树脂的重结晶会在成品部件中产生更多的起雾。Kynar 2850 比 Kynar720 结晶趋势要小, 得到较透明的 PVDF/丙烯酸薄膜, 在 180°F 可耐热三天。

用双螺杆挤压机将此配方混合得到均匀的共混丸粒。在挤压成丸之前将两种树脂干燥。在挤压过程中, 螺杆的压缩区的真空通气口可将湿气和其它的挥发成分进一步排除。挤压机的加热元件或各

区各设置为(1)100^oF、(2)380^oF、(3)380^oF、(4)385^oF、(5)385^oF、(6)385^oF和(7)385^oF。螺杆保持在70转/分钟。此配方的熔融温度保持在380^oF,由三个不同的丝筛(20、40和60)组成的过滤筛组用来清洗熔流,将材料制成丸粒。

上述配方挤涂在2密耳的高光泽 Hostaphan 200 聚酯载体片材上,载体片提供了光滑有光泽的表面,在其上热挤压物形成厚度0.1—2密耳的透明薄膜。(挤压的材料在100、500和1000升/秒下的熔融粘度(帕·秒)约各为888、405和266;熔融温度约为147^oC, Tg约为23—33^oC),通过挤压涂装线速度和挤压机螺杆速度可改变得到膜的厚度,如图1中说明的。线速度越快,得到的薄膜越薄,螺杆速度越快,膜越厚,在随后的涂覆和层压操作中,聚酯薄膜也起载体作用支持透明薄膜。在此实施例中,用1.75英寸的实验室挤压机将1密耳PVDF共聚物/丙烯酸系透明面漆挤压涂装于2密耳的高光泽聚酯载体上。

在送入挤压机前,在150^oF的干燥器中将混合的丸粒干燥2小时。挤压机有十个加热区,各设置为(1)330^oF、(2)380^oF、(3)380^oF、(4)405^oF、(5)415^oF/夹板、(6)420^oF/管、(7)420^oF、(8)420^oF、(9)420^oF和(10)406^oF/口型;口型是涂层吊架,熔体被保持在434^oF。螺杆速度保持在166转/分钟,相应的线速度为150英尺/分钟,整个操作期间,将高光泽冷却装置保持在70^oF。焊接的过滤筛组用来清除熔体流。在这些设置下,得到1密耳的透明涂层,相应的重为38克/米²。成品膜是高光泽的,但发现一些微粒凝胶和一些少量污染物。这些缺陷在成品部件中是可以容许的。未进行电晕处理。

在上述的挤压涂装操作中制备的一种本配方卷轴在实验室中涂以金属的 Avloy[®]彩色涂层。此材料会压到涂底漆的ABS上。产生的层压板经热成形、冲切和注射包层得到成品部件。

实施例6

本实施例说明非PVDF/丙烯酸系配方的挤压涂装,在本情况下是Morton(PN—3429)的热塑性脂族聚氨酯。这些面漆可用作某些

汽车的外用透明涂层或用于汽车内部,如 TC 层压板的内用透明涂层。

Morton PN3429 丸粒在 130°F 干燥 4 小时。用 2.5 英寸单螺杆试验性挤压机将这些干丸粒挤压涂装。从供料到口型的所有加热区保持在 325°F。冷却辊设置为 80°F,间隙压力为 20 磅。在螺杆速度 50 转/分钟和线速度 3.0 下将此材料挤压涂装在 2 密耳的光泽聚酯载体(Hosthaphan 2000)上。在这些条件下,将 2.0 密耳的透明涂层涂于聚酯载体上。提高线速度得到 1 密耳的透明涂层沉积在聚酯载体上。

实施例 7

本试验的目的是为底漆/透明涂层漆膜制造共挤压片。

最近,通过在挤压机或以分离操作下转印层压用已经溶剂浇注在聚酯载体上的丙烯酸系层(Elvacite2009)在单层 ABS 片 0.020"—0.030"上上胶用于粘接。通过共挤压此丙烯酸系层和 ABS,除去并抛弃聚酯载体。不再需要在逆辊涂覆机上将丙烯酸系浇注到聚酯载体上和随后将其转印层压到 ABS,从而简化了最后产品的制造。

本实施例说明另一个生产涂底漆的 ABS 片的方法,此种 ABS 片同底漆/透明涂层箔层压生产层压板。这种涂漆底的 ABS 通过在厚膜线上共挤压复合丙烯酸系/ABS 片制出。这种共挤压不再需要用逆辊涂覆器将丙烯酸系胶料溶剂浇注涂覆在聚酯载体上并继之将此箔层压于 ABS。这样的共挤压消除了层压板制造过程中的两种操作;一种是涂覆和另一种是层压操作。去除这些操作可提高工厂的层压和涂覆能力和降低生产层压板的成本和时间。

在厚膜生产线上,用两台挤压机共挤压复合的丙烯酸系/ABS 片。挤压机 A 加入丙烯酸系树脂和无通气口,而挤压机 B 加入 ABS 树脂并有通气口用于进一步排除水和其它挥发气体。在挤压前,丙烯酸树脂和 ABS 树脂都需要干燥以除去过量的湿气。这可以用干燥器干燥树脂至少 2 小时来完成。对丙烯酸系树脂要在 150°F,对 ABS 要求在 170°F 下干燥。树脂中的湿气含量要低于 0.08%,以防止挤压出现问题。一般来说,在挤压中湿气含量应在 0.02%—0.

04%之间。

通过真空管将每种材料干树脂丸粒送入每台挤压机顶部的加料斗。从加料斗将丸粒通过重力送到挤压机圆筒的原料部分。经过螺杆作用使原料经过园筒并加热到熔态。两种树脂在各自挤压机中经过各自的园筒部分送到单一的进给滑块中,然后进入挤压机的口型。熔态片材离开口型,经过三辊研光(抛光)组套,使片材的两侧抛光。随着片材沿生产线下去,经过冷的钢辊得到冷却,最后卷在一卷轴。最后的片约含1.5密耳的丙烯酸系层,28.5密耳的ABS层,总厚度为30密耳。

下表为操作条件和数据:

											适配器		法兰		
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	A1	A2	混合器	滑动装置	共挤压块
开始															
435	435	410	450	450	480	460	411	450	445	450	400	400	410	400	400
最后															
430	410	420	409	404	480	470	430	450	460	460	400	400	480	450	400

熔体温度变化的原因是为改善熔融树脂经挤压机的运动,通过升高熔体温度以降低熔融粘度。其它操作条件如下:

口型温度	440°F 各区	
熔体温度	408°F	
线速度	39.8 英尺/分钟	
螺杆-挤压机 A LD 比值	24 : 1	
螺杆-挤压机 B LD 比值	32 : 1	
位移多孔板的筛组	A = 2,40 筛目筛 B = 3@20,40 和 60 筛目筛	
抛光辊的温度	开始	结束
上	170	170
中	150	150
下	145	180

由开始到结束,中部和下部温度变化的原因是将片材置于研光机组。挤压机“**A**”无通气口,“**B**”的通气口是为排除湿气和气体。

	开始	结束
螺杆速度(转/分钟)	8.4	6.5
B	64.2	7.5
背压(磅/英寸 ²) A	3,010	2,920
B	4,240	4,390
共挤压机厚度(密耳)		
A 层	2.5	1.5
B 层	27.5	28.5

将底漆/透明涂层薄膜(中等光泽黑和艳绿色)送到研光组并层压到共挤压的丙烯酸系树脂侧,然后除去载体。这结合了上有胶料的衬片的共挤压和底漆/透明涂层箔的层压,所以,在随后的汽车外用部件模制前,得到的层压板已准备好热成形。

实施例 8

将下列配方的可挤压的彩色涂层材料制成丸粒,并将丸粒送到挤压涂装站的挤压机,挤压的彩色涂层沉积在从挤压机口型窄缝下通过的挤压涂装的卷材上。

	成分	份
1	Kynar 720 聚偏氟乙烯 Atochem	48.0
2	Jet Black No. 1 络酸铜黑尖晶石 The Shepherd Color Company	20.0
3	VS 100 聚甲基丙烯酸甲酯 Atohaas	32.0

用 Werner Pfleiderer Model 53MM 双螺杆挤压机混合此配方, 得到均匀共混物。在挤压成丸粒之前在露点为 0°F 的干燥器加料斗中将两种树脂在 150°F 干燥 8 小时。在挤压过程中, 螺杆的压缩区的真空通气口用来进一步排除湿气和挥发性成分。彩色涂层的干树脂被送到挤压机中。挤压机的七个加热区各设置为: (1) 100°F 、(2) 370°F 、(3) 370°F 、(4) 370°F 、(5) 370°F 、(6) 370°F 、(7) 370°F 。螺杆用 600—670 马力和相应的电流 54—59 安培保持在 64 转/分钟。在口型的熔体温度保持在 367°F , 由三个不同的丝筛 20、40、60 组成的过滤筛组用来清除熔流。将材料制成丸粒。压出被用来监测共混物的均匀性。

上述配方被挤压涂装在挤压涂透明面漆的卷材上, 在透明面漆上形成 1 密耳的彩色涂层, 相应的重为 $44\text{克}/\text{米}^2$, 在挤压涂装彩色涂层前, 将丸粒在 0°F 露点干燥器于 150°F 干燥 8 小时。将 2.5 英寸的挤压机保持在 60 转/分钟, 设置 5 个加热区: (1) 390°F 、(2) 400°F 、(3) 410°F 、(4) 420°F 、(5) 420°F 。在 Acromark (400°F , 2X, 8 英尺/分钟) 上将此辊层压到 30 密耳的涂底漆的黑 ABS 上, 还被层压到涂底漆的灰 ABS 以核对透明度。将两个层压板热成形。

上面的说明涉及利用本发明生产汽车本身的内外板。下面的说明涉及利用本发明制造户外壁板。

图 2 概要说明本发明的一个具体实施方案, 在其中, 将透明涂层薄膜挤压涂装在含 0.60 密耳厚的高光泽的聚酯薄膜的柔性载体上。聚酯薄膜如由 SKC America Inc, 以 Skyrol SM30 聚酯薄膜出售的那种。载体片材是如下面讨论的由无光泽隔离涂层进行隔离涂覆而成。

透明涂层优选含可作为透明薄膜挤压的固体聚合物材料。聚合物材料可含各种丙烯酸类树脂, 聚氨酯、乙烯基类树脂。含氟聚合物以及它们的共混物。聚偏氟乙烯 (PVDF) 和聚氟乙烯 (PVF) 是优选的含氟聚合物。目前优选的可挤压的聚合物材料含 PVDF 和丙

烯酸系树脂的共混物。优选的丙烯酸系树脂是聚甲基丙烯酸甲酯聚合物(PMMA),当然,聚甲基丙烯酸乙酯聚合物(PEMA)也可以使用。在最近优选的配方中,以存在于PVDF/丙烯酸系配方中的总固体重量计,透明涂层材料约含50—75%的PVDF,约25—50%的丙烯酸系树脂。这些固体的范围是根据仅在透明涂层配方中PVDF/丙烯酸成分的相对比例,在透明涂层配方中还可含少量其它固体,如紫外线稳定剂、颜料和填料。

在一具体实施方案中,面漆的干膜厚度约0.1—1.5密耳。此优选的面漆配方产生具有所要求的硬度、抗摩性以及耐候性,如耐紫外线和抗水和湿度的干膜形式的耐候外部涂层。此面漆配方还促进了以下面所述的无光泽隔离涂层向其转印一低光泽表面。在一具体实施方案中,面漆由热塑性合成树脂涂层配制而成,此涂层以干膜形式在高温下软化和变形,使得在浮雕工序在其外表面可形成三维印记,同时由无光泽隔离涂层复制微观粗糙度,得到低光泽表面。

透明涂层聚合物共混物的操作是以丸粒状的可挤压的材料,从加料斗送到在载体片表面上面的具有挤压机口型的挤压机中。载体片由提供辊提供,经解绕并以高线速度通过挤压机。在一具体实施方案中,线速度超过每分钟200英尺。口型经过窄缝挤压熔融聚合物材料涂层,均匀涂覆在连续的高速经过挤压机口型缝的载体上。此后,立即冷却整个厚度的涂层,如下面所讨论的。挤压载体绕缠在卷绕辊上。

图2示出载体膜的供应辊,在用传统的照相凹版园筒在载体表面涂施隔离涂层之前,载体片材通过一系列的供应辊。隔离薄层优选是热固性树脂材料,当加热干燥时,也会交联并作为表面薄膜永久性地粘合载体片上。在无光泽的隔离涂层所含的固体中,作为主要成分,优选包括一种或多种交联剂,使干燥过的交联涂层能很好地粘合在聚酯载体薄膜上。在一具体实施方案中,无光泽的隔离涂层配方中包括一主要的交联树脂,如乙烯基树脂,粘合于聚酯薄膜上。适宜的乙烯基树脂是中等分子量称作VAGH的氯乙烯—酯酸乙烯酯树脂,更详细地在实施例8的下面讨论。在无光泽的隔离涂层中乙

烯基树脂可以占固体总量高达约 20%。此外,无光泽隔离涂层可包括第二交联树脂以改进透明涂层与无光泽隔离涂层的脱离。在一具体实施方案中,第二交联树脂可为丙烯酸改性的醇酸树脂,如在实施例 8 中更详细讨论的称作 Lankyd 13—1245 的树脂。第二交联树脂含占无光泽隔离涂层的总固体的 5%—20%。无光泽涂层还包括适宜的催化剂,以加速交联过程,在无光泽隔离涂层中催化剂占总固体的约 1%—4%。

无光泽隔离涂层组合物中的树脂成分与适宜的溶剂混合。在一具体实施方案中,树脂同主要的树脂溶剂相混合,如甲基异丁基酮(MIBK),它占配方中总溶剂的约 65%—85%。第二树脂溶剂,如异丙醇(IPOH)用于阻滞溶液中树脂交联。第二树脂溶剂约占总溶剂的约 5%—20%。

通过混合将主要交联剂溶于第一和第二树脂溶剂,然后加入第二交联树脂和主要消光剂,优选以含细粒惰性无机材料的填料形式,而制备无光泽涂层配方。在一具体实施方案中,填料含平均粒径约为 4.8 微米的硅酸铝。在配方中的填料与无光泽隔离涂层总固体的高达约 25%。细粒填料优选在约 100^oF—120^oF 的高温下充分分散在树脂和树脂溶剂混合物中。

在使用时,无光泽隔离层干燥和交联可在载体片的表面形成无光泽化学涂层。无光泽表面受填料的量和粒径控制。细粒通过无光泽隔离涂层的干燥的外表面突出形成微观尺度的微观粗糙的表面,此表面向干燥的面漆表面转印一复制微观粗糙度,从而产生光散射,在面漆上产生一低表面光泽。

无光泽的隔离涂层配方还包括隔离剂,以在转印过程中促进载体和其无光泽隔离涂层自由地与面漆脱离。隔离剂优选包括蜡成分,如聚乙烯蜡,此蜡在高温下熔融从而易于隔离涂层的热脱离。蜡成分通常在低于聚乙烯蜡开始溶胀或溶解在溶剂混合物的温度下悬浮在无光泽涂层中。在高于 90^oF 聚乙烯蜡将开始和或部分溶解,从而观察到粘度的显著增加。蜡成分以其悬浮或颗粒形式起消光剂的作用,促进了低表面光泽转印到透明涂层。

在本方法转印一浮雕处的挤压温度加热层压板(包括隔离涂层)足以使蜡熔化,从而增强了无光泽隔离涂层的脱离性能。优选是蜡的熔点低于隔离涂覆的载体从层压板剥离的温度。在一优选的称为 Shamrock S—381—N1(在下面实施例 8 所述的)聚乙烯蜡中,蜡的熔点约是 206^oF。隔离涂覆的载体的剥离可在较低的温度下进行,但此温度高于蜡熔点约 80—140^oF,蜡进一步促进了脱离。

在相当高的温度下熔融的蜡干燥时可以有结晶或半结晶结构,在相当低温度下,被认为形成结晶,并且重新形成影响转印到层压板的无光泽层的颗粒。在一优选的隔离涂层配方的形式中,聚乙烯蜡占无光泽隔离涂层所含固体的 12%—约 25%。

在无光泽隔离涂层配方中所含的隔离剂还包括硅氧烷树脂成分,它同聚乙烯蜡结合起来促进在高温下透明涂层从无光泽隔离涂层的自由脱离。在一具体实施方案中,硅氧烷占无光泽隔离涂层配方中所含固体的约 2.5%—25%。

当蜡和硅氧烷树脂用在无光泽隔离涂层混合物中时,改进了脱离并转印低光泽。

图 17 概要说明在一具体实施方案中所用的各工序。此具体实施方案是涂施多层涂层于挤压的 PVDF/丙烯酸系透明薄膜上得到具有木纹外观的装饰箔。在此举出的方法中,有两个木纹印刷阶段 250 和 252,随后的是两个连续的彩色涂覆阶段 254 和 256 以及连续的胶料涂覆阶段 258。

木纹印刷涂层可以由热塑性合成树脂涂层组合物配制而成,其中含丙烯酸系树脂,如聚甲基丙烯酸甲酯或聚甲基丙烯酸乙酯或它们的混合物,包括甲基丙烯酸酯共聚物树脂和少量的其它的共聚单体;或者,印刷涂层可由含氟聚合物树脂制成,如聚偏氟乙烯(PVDF)或聚氟乙烯(PVF)制成;或者,印刷涂层可由含氟聚合物和丙烯酸系树脂的共混物配制而成。在涂层中加入颜料的量,根据要印刷的具体木纹图案所要求颜色深度,可以占到固体的约 40%的体积。但是低于约 10%的颜料体积是优选的。木纹印刷涂层的干涂层重量约为 0.1—2.0 克/米²。下面的实施例 8 更详细地讨论可用

于木纹印刷油墨中的颜料。

再看图 17, 含干燥木纹印刷涂层箔从第二干燥炉 252 送入照相凹版印刷站, 在此, 将第一彩色涂层施于加工的干燥的第二木纹印刷涂层上。在第一彩色涂层干燥后, 在第四照相凹版印刷站 256 涂施第二彩色涂层。然后, 将彩色涂层经过操作在温度约 225°F 的冲击空气炉, 使第二彩色涂层干燥。接着, 含彩色涂层的箔由第四干燥炉 256 送到照相凹版印刷站, 在此, 在干燥过的彩色涂层上涂以胶料涂层。然后将胶料涂层经过操作在约 225°F 的冲击空气炉 258, 以干燥胶料涂层。用照相凹版园筒涂施胶料涂层, 胶料涂层可含颜料占到约 25% 的体积, 当然低于 10% 体积是优选的。胶料涂层干燥后的重量为约 $1\text{—}3$ 克/米²。

胶料涂层含任何各种适宜的涂层组合物, 以使装饰箔在本过程中稍后进行的转印工序中粘合于挤压的片材上。胶料涂层优选含适宜的热塑性树脂材料, 如丙烯酸系树脂。在一具体实施方案中, 胶料涂层含聚甲基丙烯酸甲酯或含聚甲基丙烯酸乙酯的树脂。这样的胶料涂层配方足以很好地粘合于由 PVC 树脂制成的挤压件上。

在由热塑性聚烯烃, 如聚丙烯或聚乙烯制得的衬片的某些情况下, 可以使用不同的胶料涂层。在本情况下, 胶料涂层优选由热塑性的氯化聚烯烃 (CPO) 溶液的涂覆组合物制成。优选的 CPO 胶料涂层是氯化的聚丙烯或氯化的聚乙烯, 在其中, 涂覆组合物约含 10%—60% 重量的 CPO, 而相应的溶剂重量约为 50%—90%。

胶料干燥后, 在缠绕在供应辊 260 之前, 箔离开干燥炉 258, 经过张力控制系统。然后, 完成的箔从第二涂覆系统除去, 安装在图 18 所示的挤压机一层压机的解绕站。图 19 为完成箔的横截面。

参看图 18, 在转印浮雕工序中, 将木纹印刷的转印箔 262 送到浮雕辊 264 的间隙, 则载体薄膜在压力下与金属浮雕辊接触, 箔上的胶料涂层在压力下与挤压过的塑料薄膜 266 接触。浮雕辊 264 在面漆的外表面印刷压痕的三维图案。因为板可以制成不用浮雕的所希望表面成品, 所以浮雕是任选的。浮雕经过载体薄膜的涂层。由于进行浮雕是在挤压片低于但相当接近其挤压口型出口温度下, 所以

挤压是足够柔软的,有利于将深度的三维压痕(平均深度约120微米),经过载体薄膜压入挤压片表面的面漆深层。载体薄膜足够薄(约0.48—0.75密耳),以使得要物理上转印的金属浮雕辊图案经载体薄膜转印到面漆,同时载体薄膜强度仍保持足够强,可以在浮雕站下游的剥离站267从浮雕面漆上热剥离。

当装饰箔被压而同挤压的片材接触时,挤压温度升高到足以将箔粘在挤压过的片材上。聚酯载体片材在高于挤压口型出口温度下具有很好的耐热性,所以,在转印和浮雕工序,载体可抗拉伸和变形。

浮雕和转印工序后,将柔性的层压的浮雕挤压的薄膜268由浮雕辊间隙送到载体与层压板剥离处进行有控制的冷却。一系列的水冷的冷却辊270使层压板有控制地降温。在载体薄膜从层压板剥离处,层压板冷至约 295°F — 340°F ,优选的剥离温度约是 310°F 。冷至更低的温度,使压痕压在层压板上。如果温度过高,层压板的流动性会使压痕变平滑而消失。温度下降也促使载体从层压板容易脱离。

已经交联和永久粘合在载体片上的无光泽隔离涂层在剥离过程中仍粘合于载体膜上。无光泽隔离涂层具有微观粗糙的化学无光泽外表面,会将低光泽表面转印到面漆。无光泽涂层的微观粗糙度经复制,将足够低的光泽转印成类似于天然木纹外观。但是,也可产生其它的光泽度。无光泽隔离涂层的配方既提供了所要求的低光泽表面,还提供了在高剥离温度下复制的载体片与所希望的低光泽表面的光滑或自由的脱离。

载体片剥离后,将装饰性浮雕的片材从冷却辊送到成形站,用成形口型将片材边缘成形并以所希望的间隔将安装孔穿孔。在载体剥离和形成站之间进一步冷却。然后将成型的片材送到切割站,将片材切割成分开的板。图20概要说明成品板。

本发明的一具体实施方案包含制造固体彩色壁板的方法。图12概要说明本发明的这一具体实施方案的最初几个工序。在其中,透明涂层/彩色涂层共挤压物从挤压口型192挤压涂装在热塑性基体184上。在此具体实施方案的基体优选是4—40密耳厚的热塑性

材料。基体可以由一挤压的硬质的加有颜料的 PVC 化合物同薄的共挤压的丙烯酸系粘结层从挤压机口型 176 共挤压得到。基体聚合物化合物以呈丸粒或干的流动粉末形式的挤压材料从加料斗进入挤压机的进给滑块和口型。共挤压口型相邻于三个温度控制辊 178、180 和 182 的研光机组。粘结涂层以丸粒状的挤压材料从加料斗进入第二挤压机到同一进给滑块或口型作为基体聚合物。共挤压物一般水平地送入位于三辊研光机组的上辊和中辊之间的一组孔中。上辊 178 用来计量, 中辊 180 设置线速度, 在其开始固化时支持基体。底辊 182 用来使粘结涂层的面层表面光滑和完成基体的冷却以供适宜的处理。

如上所述制得的耐候的固体彩色 PVC 罩漆优选为约 6 密耳并加有颜料, 以便向口型 192 挤压的耐候的挤压涂层提供适宜的底色。

透明涂层优选含可作为透明薄膜挤压的固体聚合物材料, 聚偏氟乙烯 (PVDF) 和聚氟乙烯 (PVF) 是优选的含氟聚合物。目前这种应用的优选的挤压的聚合物材料含 PVDF 和丙烯酸树脂系的混合物。优选的丙烯酸树脂是聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 聚合物, 虽然也可以用聚甲基丙烯酸乙酯 (PEMA) 聚合物, 在目前优选的配方中, 透明涂层材料在 PVDF/丙烯酸系配方的树脂固体总重量中约含 50—75% 重量的 PVDF 和约 25—50% 的丙烯酸系树脂。这些固体含量范围是仅根据透明涂层配方中 PVDF 和丙烯酸系成分的相对比例。在透明涂层配方中还可含少量其它固体, 如紫外线稳定剂、颜料和填料。

彩色涂层可含和透明涂层相同的树脂材料, 但这些材料中已加有颜料。在彩色涂层中颜料量一般占混合物总重量的 10—20%, 但在某些情况可以更高一些。也可以加有少量其它固体, 如紫外线稳定剂和填料。混合的金属氧化物颜料是优选的颜料, 因为它们具有优秀的热和光稳定性以及红外反射黑色颜料容易得到, 这种颜料可使木纹装饰乙烯基壁板中的热积聚减至最少。

彩色涂层和透明涂层作为丸粒状挤压材料分别从加料斗 186 送到挤压机 187 和从加料斗 188 送到挤压机 189。挤压的透明涂层和

挤压的彩色涂层各进入进给滑块 190, 然后分配的熔体由口型 192 挤压在挤出基体的表面上, 在此它们形成独自的层。彩色涂层同在基体上的粘结层接触, 透明涂层为彩色涂层提供了外部保护层。在一具体实施方案中, 线速度超过每分钟 200 英尺。口型 192 挤出聚合物材料, 形成两种液层的薄涂层, 此涂层均匀地涂在基体的粘结涂层表面。彩色涂层的厚度可由 0.1 密耳—2.0 密耳。彩色涂层厚度可为 0.3—2.0 密耳。优选的彩色涂层厚度是 0.6 密耳, 透明涂层是 0.4 密耳。挤压温度超过 350°F, 在某些例子中可达 475°F。在同冷却辊 196 接触时, 将整个厚度的涂覆的基体立即冷却。挤压的基体缠绕在卷绕辊 204 上。(在这一例子中, 未使用在前面图 12 讨论的方法中的高光泽载体 200 控制光泽)。

接着, 将具有耐候的固体彩色罩面漆的硬质 PVC 基体安装在图 18 所示的挤压机—层压机的解绕站 262 上。再次参考图 18, 在层压浮雕工序, 将耐候的固体彩色基体送至浮雕辊 264 的间隙, 这样, 耐候的罩面漆在压力下同金属浮雕辊接触, 基体同熔融的 PVC 挤压物接触, 浮雕辊将印痕的三维图案印在面漆的外表面。浮雕是在同耐候的面罩接触下进行, 并且浮雕依靠来自熔融 PVC 的热, 以供应浮雕印痕时的热量。如果需要, 加工后的耐候的基体可用红外加热器或加热辊预热, 使耐候的固体彩色加工的基体接受来自浮雕辊的印刷。当离开浮雕间隙时, 耐候面罩的基体永久地熔合于挤压的 PVC 材料上。在此具体实施方案中, 采用载体片材, 成品板的表面性质由浮雕过程控制。浮雕后, 耐候的固体彩色壁板材料送到成形口型, 在此, 经边缘成形而形成壁板, 在水浴中冷却壁板, 经安装孔穿孔, 再将壁板切成所要求尺寸。或者, 如前面提到的, 不用添加浮雕也可制造挤压涂装的乙烯基壁板。

实施例 9

一种无光泽隔离涂层配制如下:

成分	份
组合物 1	
甲基异丁基酮 (MIBK)	30.50
异丙醇	5.40
VAGH	5.30
ASP400P	52.60
Lankyd 13-1245	6.20
组合物 2	
甲基异丁基酮 (MIBK)	56.70
异丙醇	9.00
VAGH	15.10
Lankyd 13-1245	19.20
隔离涂层	
组合物 1	39.99
组合物 2	20.60
SR107	2.09
S381 - N1	9.70
甲基异丁基酮和异丙醇混合物(85/15)	17.39
Cycat 4040	4.07
Cymel 303	6.16

这些配方的成分在美国专利 5,203,941 中详细地叙述过,此专利在此作为参考。

用 Cowles 混合机混合使 VAGH 树脂溶解在 MIBK 和 IPOH 混合物中;然后在混合下加入 Lankyd 13—1245 和 ASP400P 以制备组合物 1。然后将此混合物在温度约 110°F 下经砂磨以分散 ASP400P。通过将组合物 1 和 2 混合,然后在 1000 转/分钟的 Cowles 混合机混合下依序加入剩下的成分而制成隔离涂层。应小心避免将隔离涂层加热到高于 90°F,以避免溶胀和/或部分溶解 Shamrock 381—N1 蜡。建议在 24 小时内在通常的加工条件下使用催化的隔离涂层。

由下列成分制成挤压 PVDF/丙烯酸系树脂:

成分	份
挤压涂装 Kynar 720	68.4
VS 100	29.6
Cyasorb 2098	2.0
	100.0

用双螺杆 Werner Pfleiderer Model 53MM 挤压机将此挤压涂装

配方混合得到均匀混合的丸粒。双螺杆是共转动的，其构型被称为 Avery Dennison “A”。在挤压成丸粒前，将两种树脂在 160°F 的干燥器中干燥 4 小时。在挤压过程中，螺杆的压缩区的真空通气口用来进一步排除湿气和其它挥发性成分。开始向挤压机进料，挤压机的加热元件或区域设置在 (1) 100°F、(2) 360°F、(3) 360°F、(4) 360°F、(5) 360°F、(6) 360°F、(7) 360°F，但观察值是 (1) 108°F、(2) 360°F、(3) 374°F、(4) 366°F、(5) 360°F、(6) 355°F、(7) 358°F。用 680 马力和相应的 52—54 安培电流将螺杆保持在 66 转/分钟，此配方的熔体温度保持在 355°F，由三个不同的丝筛：20、40 和 60 组成的过滤筛组用来清洗熔体流。将材料制成丸粒。

用下面配方制备了透明油墨和彩色涂层载色剂。

印刷过程	成分	份
油墨载色剂		
	甲乙酮	41.54
	甲丙酮	41.53
	Kynar 7201 (SL)	12.45
	Elvacite 2010	4.15
	Tinuvin 234	0.33
木纹油墨 1		
	油墨载色剂	81.70
	Buff MMO 颜料提浓物	0.10
	Brown MMO 颜料提浓物	11.70
	Black MMO 颜料提浓物	3.30
	溶剂混合物 65 % MEK 35 % MPK	3.20
木纹油墨 2		
	油墨载色剂	76.80
	Buff MMO 颜料提浓物	0.60
	Brown MMO 颜料提浓物	14.40
	Black MMO 颜料提浓物	5.00
	溶剂混合物 65 % MEK 35 % MPK	3.20
彩色涂层		
	油墨载色剂	59.60
	白色 TiO ₂ 颜料提浓物	23.60
	Buff MMO 颜料提浓物	4.10
	Brown MMO 颜料提浓物	7.80
	Black MMO 颜料提浓物	0.60
	溶剂混合物 65 % MEK 35 % MPK	4.30
胶料涂层		
	甲苯	59.40
	异丙醇	19.80
	Elvacite 2010	19.44
	Degussa TS-100	0.97
	Tinuvin 234	0.39

油墨载色剂的制备是将 Kynar7201、Elvacite2010 和 Tinuvin234 溶于 MEK 和 MPK 中,并加热到 130°F 以完全溶解 Elvacite2010。木纹油墨和彩色涂层的制备是将上述比例的成分混合并调节以和颜料标准相匹配。胶料涂层的制备是在 130°F 将 Elvacite2010 溶解在甲苯和异丙醇中,同时在 Degussa TS—100 中混合。

木纹印刷的转印箔的制造

用图 2 中说明的加工工序,以涂层重量(干的)5.0 克/米² 和 100HK 照相凹版园筒图案将无光泽的隔离涂层照相凹版涂覆于 60 度取向的光泽聚酯载体片上。含 Skyrol SM30 和由 SKC America, Inc. 出售的载体以每分钟 200 英尺的速度移动。在一 20 英尺的冲击空气炉(炉 1)中在空气温度 340°F 下将隔离涂层干燥和交联。然后隔离涂覆后的载体经冷却而绕于辊上。在一优选的结构(图 2)中,隔离涂层和挤压透明涂层先后地涂施。

隔离涂覆的载体片由供应辊提供并经解绕,以高速通过挤压涂装站。随着载体片高速移动,PVDF/丙烯酸系树脂的混合丸粒经加料斗进入挤压机。在挤压机中,外部的加热器和转动螺杆的机械能将混合物加热到其熔点以上并迫使聚合物材料流在 420°F 下通过窄缝口型。挤压物向下流动并同隔离涂覆的载体片以及橡胶支持辊和涂 Teflon[®] 冷却筒之间的间隙处的涂 Teflon[®] 的冷却筒接触。随着挤压物到达间隙处,高线速度加速挤出物流动将其拉成 0.4 密耳厚的薄膜,同时,由于每英寸 200 磅的高间隙压力以及聚合物的熔融性质,薄膜复制了无光泽隔离涂层的表面。70°F 的冷水冷却了透明涂层并除去过程中的过量热。然后,具有挤压的透明涂层的隔离涂覆的 PET 从涂 Teflon[®] 的园筒表面除去并缠绕在重绕辊上。

从第二涂料器除下重绕辊,在解绕站设立第三涂料器(图 17)。然后涂覆薄膜的透明涂层侧以每分钟 200 英尺的速度照相凹版印刷一系列两种木纹印迹、两种彩色涂层和一胶料涂层。干燥炉的温度为 250°F。木纹油墨和彩色涂层(上述配方)的制备是用由混合的金属氧化物(MMO)颜料制得的颜料提浓物加在上述的 Kynar7201/Elvacite2010 透明的载色剂中。这些混合的金属氧化物颜料提浓物

是由伊利诺州 South Holland 的 Gibraltar Chemical Works 提供的。

在木纹印刷油墨和彩色涂层中希望使用混合的金属氧化物颜料,这是由于混合的金属氧化物的优秀的耐久性以及红外反射的混合金属黑颜料易得到,这种颜料可使木纹装饰乙烯基壁板中的热积聚减压最小。但是,当为木纹油墨图案是用铬加工的照相凹版园筒涂覆时,混合的金属氧化物颜料可产生过度的照相凹版园筒磨耗。为了避免这一问题,可将蚀刻的园筒涂以金属氮化物,如氮化钛陶瓷涂层。园筒用传统的真空金属化方法涂覆。

彩色涂层不仅用作木纹图案的底色,并且可以阻止天然紫外线对壁板乙烯基树脂的侵害。耐久的混合的金属颜料系统上的透明涂层同 PVDF/丙烯酸系树脂箔对紫外线屏蔽的结合,用来消除粉化,减少褪色和防止对 PVC 的有害的风蚀影响。

实验的印刷的象木材的乙烯基壁板的制造

在温度约 400^oF 和速度 60 英尺/分钟下,总厚度约 44 密耳的共挤压的 PVC 壁板结构挤出而成。在含重磨剂的低成本基体上放置也称作耐候面罩漆的共挤压面层。面罩漆含较高量的颜料和稳定剂以改进壁板材料的工作性能。较低量的颜料、较低量的稳定剂、较高量的填料以及在底层的重磨剂结合起来,可以降低壁板材料的成本。交叉卷材的宽度约 15 英寸。乙烯基板含有颜料可提供乙烯基壁板的底色。前面生产的木纹印刷的转印箔同挤压膜一起通过浮雕站的间隙。由 12.5 英寸直径的金属浮雕辊进行浮雕,浮雕站距挤压机口型出口孔约 5 英寸。聚酯载体片表面同金属浮雕辊接触,粘结涂层同挤压薄膜接触。

浮雕辊在转印—装饰薄膜上印刷了三维图案,这模仿了涂漆木材的木纹,木纹的无规线条一般在各种长度、宽度和深度的一个方向上彼此相距约 1—2 毫米和平均峰谷高度约 20—120 微米。有一些较深的浮雕线。当在斜射光下观察时,浮雕投射的阴影相似于以相同角度观看的天然涂漆的木材存在的阴影。

在转印和浮雕站下游的剥离站,载体薄膜从装饰的乙烯基片剥离之前,将挤压的片材冷到温度的 308^oF。载体薄膜有足够的厚度

(60度或0.60密耳),使得金属浮雕辊图案可以转印,同时保持薄膜强度可在温度308⁰F下从透明涂层热剥离。隔离涂覆的载体片经缠绕除去,透明涂覆的木纹装饰的浮雕挤出的乙烯基材料被送到成形口型,在此,边缘成形、穿孔安装孔,然后切成所要尺寸从而得到壁板。

在此隔离涂层中,用此法生产的乙烯基壁板,有18—20光泽单位的光泽读数75度,具有涂漆或着色的天然木材外观。表面光泽用ASTM test D3679—86, 5.11测定。

实施例10

图2概要说明一种方法中的第一工序。在此方法中,彩色涂层连同丙烯酸酯系胶料涂层共挤压在实施例8讨论的隔离涂层上。彩色涂层挤压在0.6密耳聚酯薄膜的隔离涂层的表面,胶料涂层同涂Teflon[®]的冷却辊接触。彩色涂层厚度可为0.5—2.0密耳,但在一优选的具体实施方案中,彩色涂层是1.0密耳厚,重45克/米²。彩色涂层设计可阻止100%的紫外辐射。冷却后,将箔缠绕在卷绕辊上。

接着,将具有上述胶料配方的彩色涂层放在图18所示的挤压机—层压机的解绕架台上,在转印浮雕工序,将固体彩色转印箔送到浮雕辊的间隙,在此,箔上的胶料涂层在压力下同挤出的熔融塑料薄膜接触。浮雕辊在彩色涂层的外表面印出三维的印痕的图案。浮雕是通过载体膜的深部进行的。因为浮雕是在挤压的片材处于低的温度但相当接近挤压口型出口温度下进行的,所以,挤压是足够柔性的,有利于浮雕深的三维印痕(达到平均深度约120微米)经载体膜进入挤压的片材表面上的面漆深部。载体薄膜起热屏障作用,并且足够薄(约0.48—0.75密耳),使得金属浮雕辊图案经载体膜实质上转印到面漆。载体仍保持载体膜的强度足以在浮雕站下游的剥离站从浮雕的面漆热剥离。

在挤压层压器的优选的可挤压的塑料一般是用于制造乙烯基壁板的共挤压的PVC基体材料。低成本的基体材料具有如下的配方:

共挤压的基体配方

材料	份/100 份树脂
PVC 树脂	100.0
总的颜料	3.0
冲击改性剂	5.0
热稳定剂	1.2
加工助剂	0.5
硬脂酸钙	1.2
碳酸钙	10.0
	120.9

此材料本身用来制造壁板没有足够的色素生成,但是,经过混合后由于固体彩色层压的薄膜(上述)具有足够的颜料,可以阻止所有的紫外辐射并可提供所要求的遮光度。此配方可以干混合并作为干粉送至挤压机加料斗。

图 16 中说明的方法描绘了本发明的另一具体实施方案,此方案包含透明涂层、彩色涂层、胶料涂层和衬片的四层共挤压,以及随后将高光泽聚酯薄膜层压到层压板的透明涂层部分。平直的片材挤压线装有 4 台挤压机。一台挤压机装衬片材料,如 ABS、聚碳酸酯、TPO 或 PETG。第二台挤压机装入胶料涂层材料,如 PMMA、PEMA 或 CPO。选用胶料涂层材料是为了将 PVDF/丙烯酸系树脂彩色涂层粘合在支持板上。第三台挤压机装入 PVDF/丙烯酸系树脂彩色涂层,第四台挤压机装入 PVDF/丙烯酸系树脂透明涂层。将这些挤压机的熔体送入进给滑块,以控制在最后的共挤压层压板结构中的每种成分的相对厚度。优选的比例是 19, 1, 1, 1。分配的熔体流入口型,在此挤出。然后,将共挤压的层压结构水平送入三辊研光组的上辊和中辊之间的一组孔中,在此,高光泽的聚酯载体层压到层压板的透明涂层部分。然后,将此层压板连同 PET 载体以“S”型缠绕在三辊组的下面两辊以进行冷却,然后经托辊到卷绕辊。

实施例 11

实施例 4 的配方同其它聚合物材料经共挤压,如图 21 中说明的。含透明涂层和涂底漆涂层的共挤压熔体 280 挤压涂装在 2 密耳的高光泽聚酯片材上,如 American Hoechst 公司的 Hostaphan 2000。此法使用了装有两台挤压机的挤压涂装站。一台挤压机装入如实施例 3 讨论的透明涂覆材料,第二台挤压机装入涂底漆涂层;底漆在聚 PVDF/丙烯酸系树脂透明涂层和彩色涂层之间起粘结作用。从两台挤压机来的熔体流送入进给滑块,然后,分配的熔体流入口型 282。此熔体挤压涂装在聚酯片材上,这样,透明涂层与 PET 接触。在底漆中所含的聚合物材料主要由丙烯酸系和/或乙烯基树脂组成。优选的丙烯酸系树脂是聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA)。在底漆涂层配方中存在的还可有少量其它固体,如紫外线稳定剂、颜料和填料。底漆涂施于卷材 286 的透明涂层侧,用于增强同彩色涂层的化学键合。

在涂施底漆后,将涂覆的载体片材 288 送到另一挤压涂装操作 290,在此,由挤压机口型 292 将挤压涂装的彩色涂层涂于卷材的底漆侧。此彩色涂层可含各种树脂,包括 PVDF、丙烯酸树脂系、PVC 和聚氨酯,加上其它漆加剂和填料,包括颜料、热稳定剂和光稳定剂。

然后,卷材送到层压站 294,在此,将压敏转印带 296 涂施于卷材的彩色涂层侧。层压站包括前面讨论的加热的滚筒如压力辊,转印带用传统的逆辊涂覆法早已涂覆过,并受到隔离涂覆的载体片 298 的保护。然后,挤压涂装的和粘合涂覆的载体膜 300 缠绕在卷绕辊 302。

这种结构被用在汽车外用板中,而此处一般用压敏薄膜,并保持高光泽和图象清晰度。

这样,本发明已经讨论了有关其用于制造汽车车身外用板和挤压的塑料壁板,虽然也谈到其它用处,如门窗模制件、雨水沟和其它户外结构。

实施例 12

进行了两个试验,在其中,基体同粘结层经共挤压,以便层压到外部的干漆膜。

在一个试验中, 1 密耳的聚氨酯改性的聚乙烯粘合层(MOE2, Elf Atochem)同 1 密耳的改性的聚乙烯粘结层(admere SF—700, Mitsui)共挤压, 两者再同 18 密耳的 TPO 支持层(一种聚丙烯 Dexflex, DNS Plastics International)共挤压。在另一试验中, 1 密耳聚氨酯改性的聚乙烯粘合层(MOE2)同 1 密耳改性的聚乙烯粘结层(Admere SF—700)共挤压, 两者再同 18 密耳的聚丙烯(均聚物)衬片共挤压。在层压于具有良好粘合力的干漆膜上这种三层共挤压是成功的。将共挤压各层压到:(1)1 密耳高光泽 PVDF/丙烯酸系树脂透明涂层/具有 0.1 密耳的 PMMA 胶料涂层的 0.5 密耳的黑 PVDF/丙烯酸系树脂彩色涂层漆膜;(2)高光泽 PVDF/丙烯酸系树脂彩色涂层(1 密耳)/具有 0.1 密耳 PMMA 胶料涂层的彩色涂层(0.5 密耳红的)漆膜;以及(3)1 密耳的 PVDF/丙烯酸系树脂的单涂层无胶料涂层的中度光泽黑漆膜。

聚氨酯改性的聚乙烯粘合层对 PVDF/丙烯酸系树脂干漆转印膜提供了良好粘合力, 改性的聚乙烯粘结层对烯烃衬片提供了良好粘合力。共挤压成功在于, 它们的熔化温度相互接近, 相差约在 50°F 内。

树脂的混合

树脂的混合可能是挤压法的关键方面。用在下述的挤压薄膜试验的原料的优选配方含 60/40 的 PVDF 和 PMMA 的共混物以及含总共混物 2% 的紫外线稳定剂。如下所述, 其它配方也可以使用。此外, 在此讨论的挤压技术一般适用于膜厚度约 0.5—2 密耳的挤压的彩色涂层薄膜, 对于下述的试验, 薄膜厚度约为 1 密耳。

适宜的挤压薄膜, 尤其汽车外用板, 要求最少的光学缺陷以确保成品透明涂覆的外膜有相当高的光学透明度。挤压薄膜的光学缺陷可由挤压机的尘粒和其它凝胶形成而引起, 例如含 PVDF 聚合物的挤压涂层在高挤压温度会形成凝胶。在高熔体温度下偏氟乙烯聚合物交联的增加, 导致由于形成凝胶而引起更多的缺陷。本发明的目的之一是保持高线速度, 同时生产的挤压膜的缺陷最少。但是, 对某挤压机来说在线速度和缺陷数目之间存在一关系。如果挤压机螺

杆的转/速必须增加以产生较高的线速度,则在挤压材料中产生的更多的剪切力和热,会引起凝胶形成并产生光学缺陷。

加工中变化可使挤压的透明薄膜中由凝胶形成引起的缺陷减少。正如提到过的,PVDF 成分形成凝胶是缺陷的主要原因,解决的措施是用两步熔体挤出法去除熔体的一次“热史”。在此方法中,PVDF 受到较少的热。两步法包括:热史 1—由丙烯酸系树脂材料和紫外线稳定剂在无 PVDF 存在下制造丸粒,接着是热史 2—制造挤压薄膜,在其中,PVDF 同在第一步加工中获得的丸粒干共混。这样就避免了在由 PVDF 和丙烯酸系树脂和紫外线稳定剂制造丸粒中 PVDF 受到的一次“热史”。试验表明,通过一起熔融共混 PVDF、丙烯酸系树脂和紫外线稳定剂制得的薄膜具有太多的缺陷,因为适当共混这些成分要求高剪切力。在一制造挤压膜的实验性试验中,使用了双螺杆挤压机。双螺杆挤压机比单螺杆挤压机的优点是因为它可在低剪切力下混合材料,从而在混合时使升温减至最小。这一挤压试验涉及由混合的材料中去除 PVDF 的一次“热史”制得的丸粒。紫外线稳定剂 Tinuvin 234(Ciba Geigy)以粉状分布在含丸粒状 VS—100(Rohm 和 Haas)PPMA 的丙烯酸系树脂成分中。这些材料通过挤压机在第一次操作中挤压成丸粒,而避免了 PVDF 经过一次挤压操作。由于没有 PVDF 存在,所以在第一次操作中可以使用高于 PVDF 凝胶化温度的高挤压温度(为了充分混合丙烯酸系树脂和紫外线稳定剂)。在一次试验中,这温度是 460°F。挤压级 PVDF (Kynar 720)以丸粒状加入第二次挤压操作中,在 400°F 挤压下得到低凝胶和低缺陷的挤压的透明薄膜。在将 1 密耳厚的透明薄膜挤压到 PET 载体上的一次试验中,同包括先制造丸粒状 PVDF,和将所有三种成分一起挤压,然后将得到的材料挤压成薄膜的试验相比,发现缺陷下降了 3/4(由 50—60 凝胶数降到 10—15 凝胶数)。

取代双螺杆挤压机,设计了一种单螺杆挤压机。此挤压机可在低剪切力和低熔体温度下挤压薄膜。设计的挤压机刮板提高了产量和降低了熔体温度。低腐蚀的 Chromalloy 合金材料用来制造此螺杆挤压机。此挤压机含 2 又 1/2 英寸的 Black Clawson 单螺杆挤压

机, L/D 为 30:1。减少了挤压机的刮板, 稍微增加了挤压机和挤压机机筒内部之间的公差, 这两者降低了磨耗, 而磨耗会引起挤压中剪切力和温度的积聚。在 PET 载体上得到 1 密耳厚的透明薄膜, 大大减少了凝胶和缺陷。被认为对于此挤压机是迄今最成功的一次试验中, 挤压机螺杆速度是 68 转/分钟, 在挤压机口型孔挤压熔体温度约为 400—410^oF, 挤压机机筒温度约为 370—380^oF, 熔融压力约为 2, 800 磅/英寸², 冷却辊操作在 75^oF, 在卷材宽度 51 英寸下的线速度为 135 英尺/分钟。根据下面讨论的 C—图试验方法, 缺陷数为 3—15。一般观察到, 在降低的挤压机转数下, 挤压膜完全透明。在一次试验中, 将冷却辊温度升高到 85^oF, 似乎也改善了薄膜的透明性。

在减少挤压薄膜中缺陷的另一种措施是采用粉到膜的小球法。在原来的制造 PVDF 的方法中, 粉状产品直接来自 PVDF 聚合时的反应器。为了达到用最少的热生产小球的目的, 由原来的粉状的 PVDF、PMMA 和紫外线稳定剂一步生产小球。具有大型压实辊的挤压机对粉状材料施加压力, 不用熔融而压实成小球。

在一次实验中, 86.4% 的粉状 PVDF、10% PMMA 和 3.6% Tinuvin234 压实成小球。然后, 小球同 PMMA 挤压, 调节最后共混物的比例到优选的 60/40 比例, 得到的挤压物形成低缺陷的透明薄膜。粉状材料只受到加压和最少的热量, 被压实成小球。在一次试验中, 在 2400 磅/英寸² 压力和温度升到约 130^oF 下将材料压实。这个方法避免了通常在制造丸粒中涉及到的 PVDF 受到的剪切力和高温。

在另一制造最少缺陷的挤压透明薄膜的方法中, 由大型的单螺杆挤压机制得 PVDF/丙烯酸系树脂挤压薄膜。此种挤压机被设计在挤压机出口和口型入口孔之间具有最短的距离, 从而使熔体的移动距离减至最小。将用 20/40/60/80/100 筛目筛的过滤筛组放在挤压机出口和口型入口孔之间。在一具体实施方案中, 挤压机出口经筛组到口型入口孔之间的距离约低于 2 英尺。这种大型的 6 英寸直径的单螺杆挤压机在低转数下操作, 在一次试验中为 24 转/分钟。由于低转速和在短距离移动中减少了壁同挤压材料的接触, 聚合物熔体经历了低剪切力。挤压材料的温度也低, 约 400^oF, 远低于

PVDF成分的凝胶温度450°F。挤压机的优选操作是保持最高的内部挤压物的温度比PVDF的凝胶温度450°F约低20°—30°F。挤压机在移动的PET载体上产生1密耳厚51英寸宽的透明薄膜。得到的挤压的透明薄膜基本上是无缺陷的。线速度约为160—170英尺/分钟。低缺陷是由于挤压机的大体积、低剪切力操作。用2 $\frac{1}{2}$ 英寸的单螺杆挤压机(前面讨论过的)进行的一次类似试验中,在相同的线速度下产生的薄膜具有较多的缺陷,这是因为使用了较高的温度和剪切力。一般来说,2 $\frac{1}{2}$ 英寸单螺杆挤压机的体积减小,如果生产较少缺陷而降低剪切力和温度,则线速度应降低。

测量成品挤压薄膜的可见的缺陷数目以测定薄膜的光学性能。被称为C—图的这种试验方法包括了通过测定对薄膜的可接受的透明性不会产生不利影响的允许的最大尺寸的凝胶、鱼眼或其它光学缺陷,以确定缺陷所含的标准定义。第二个C—图标准提出某一表面积成品挤压膜的可接受的最大数目的缺陷。随着挤压材料制出,通过绘制在所选叶间间隔在某一面积上的缺陷数目,可从图得到缺陷数目。图上可显示出挤压过程中的所不希望的转变、趋势、循环或图案。

在一试验标准中,在平坦的表面用预定的光源观察薄膜。用肉眼检查薄膜的缺陷;任何直径大于0.8毫米的非均匀性(或非一致性)被看作是缺陷。计数每8平方英尺的缺陷数目,当然这种标准面积可以改变。每面积平均缺陷数低于预定值的薄膜可以认为是可接受的。在一试验标准中,此预定值是每8平方英尺表面积5个或更少缺陷。试样面积是由于传统的薄膜挤压物48英寸宽、2英尺间隔取试样而定的。(在前述挤压试验中,膜宽51英寸,在8-1/2平方英尺面积上计数缺陷)。

实施例 13

本试验所用材料含 Kynar720 PVDF/VS—100 PMMA/Tinuvin234 紫外线稳定剂,混合物中的比例为60:40:[2份/百份]。上述的最少受到热的PVDF/丙烯酸系树脂丸粒的制法用来制备原料。

挤压机为 Egan 6 英寸单螺杆单刮板挤压机。挤压机出口和挤压机出口孔之间的距离低于的 2 英尺,在挤压机出口和口型入口孔之间插入使用 20/40/60/80/100 筛目筛的过滤筛组。以卷材宽度 51 英寸将厚约 1 密耳的挤压的透明薄膜涂层挤压在移动的 PET 载体膜上。开始使用 Kynar/丙烯酸树脂共混物。挤压是在 450°F 下进行,以有利于螺杆在低安培下涂覆。一旦聚合物流动开始,降低机筒温度,涂覆过程在多次涂覆的纸基体上开始以有助于开始计量。在计量达到足够时,开始在 PET 基体上涂覆。挤压机在低转数下操作制备总共 13000 英寸的膜。进行几次试验,在一组试验中,挤压机转速是 24 转/分钟,以产生最大的线速度 157 英寸/分钟。其它的试验在 19 转/分钟下进行,产生的线速度为 126 英寸/分钟,和在 15 转/分钟下进行,产生的线速度为 100 英寸/分钟。挤压材料的熔融压力在 24 转/分钟操作下为 830 磅/英寸²,在 15 转/分钟的操作为 730 磅/英寸²。在所有试验中冷却辊温度保持在 75°F。在试验中挤压机口型区温度约为 400°F—430°F,机筒区温度约为 350—375°F。在进行的所有试验中,生产的挤压膜基本上无缺陷,得到的膜作汽车外板具有优秀的光学透明性和所要求的质量。

PVDF/丙烯酸系树脂配方比可影响薄膜的透明性。一般讲,配方中所含 PVDF/丙烯酸系树脂固体聚合物总重量中优选的 PVDF/丙烯酸系树脂比例是约 55%—65% 重量的 PVDF 和约 35%—45% 重量的丙烯酸系树脂。在更优选的具体实施方案中,具有良好透明性的膜内 PVDF/,丙烯酸系树脂比例为 57—61% 的 PVDF 和 39—43% 丙烯酸树脂。

这样,在制备进入挤压机的原料和挤压生产成品膜的过程中,通过减少挤压材料所受的热和剪切力,可使由凝胶生成引起的光学缺陷减少到实质上无缺陷。这样,通过控制原料制备和膜的挤压过程使凝胶形成可控制在可接受的范围内,以致于热和剪切力不会使材料受到高于在加工的材料中所含的任何聚合物的凝胶形成温度。通过操作过程中所有这些工序,使得加工材料内的温度低于凝胶形成温度约 20—30°F,则可制备出实质上无缺陷的挤压透明薄膜。得到

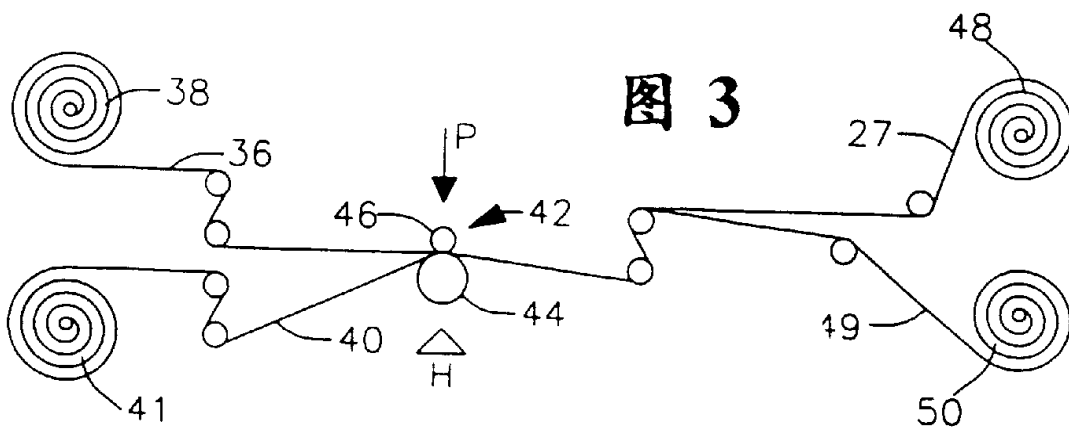
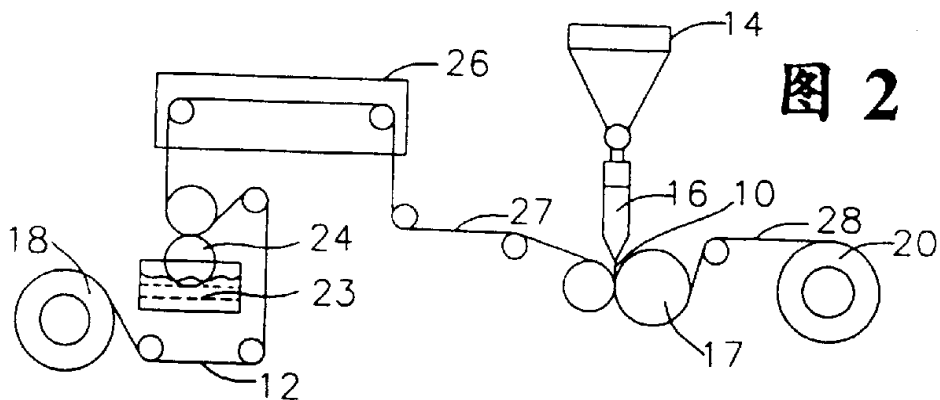
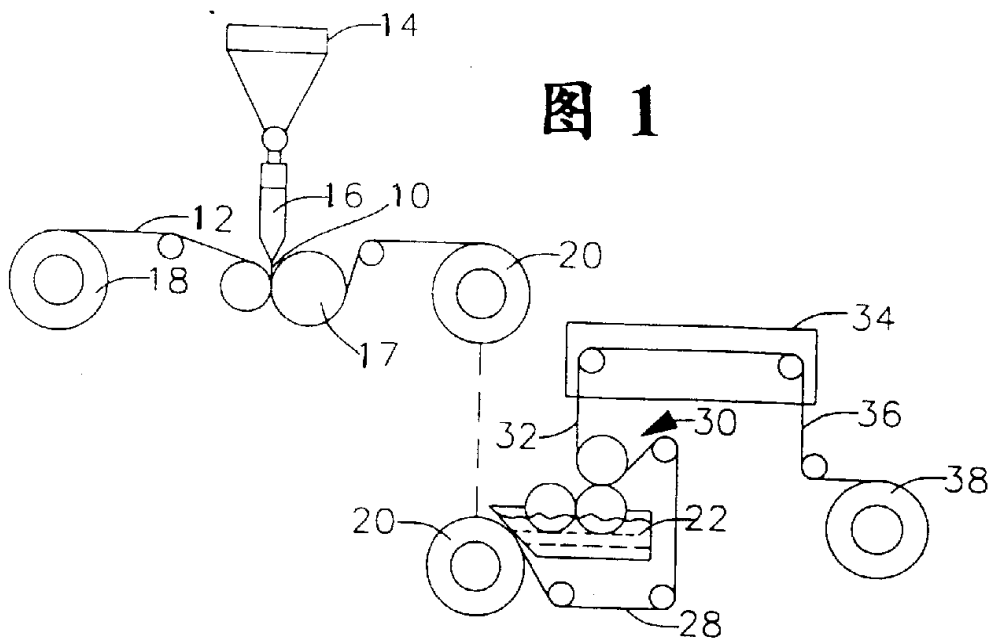
的膜是热塑性的,可热成形成适用于汽车外用板的高光泽和图象清晰的薄膜。

除了生产如此高光泽透明性的挤压薄膜外,还需要生产相当高线速度的薄膜。如已提到的,增加挤压机转速可提高线速度,但增加了挤压机的转速会引起更高的剪切力和热量,导致生成更多的凝胶。为满足在线速度超过 100 英尺/分钟生产薄膜的目的,在挤压机转速低于 50 转/分钟和口型出口孔温度低于凝胶形成温度约 20—30^oF 的生产挤压膜的大容积挤压机可以制备实质上无缺陷的挤压的透明薄膜。熔融压力也是一个重要的考虑,低于约 2000 磅/英寸² 的挤压机熔融压力是优选的,更优选的是低于 1000 磅/英寸²,最优选的是低于约 700—800 磅/英寸²。对于 PVDF/丙烯酸系树脂挤压薄膜,为生产可接受的光学质量的耐候的汽车外用漆膜,通过在低于约 50 转/分钟,更优选的低于约 30 转/分钟下操作足够大容积的挤压机,挤压机的线速度可高于 160 英尺/分钟,同时保持由口型出口孔的挤压的薄膜挤压温度低于凝胶形成温度 450^oF 约 30^o—50^oF。

实施例 14

本发明的高光学透明性的 PVDF/丙烯酸系树脂挤压的透明薄膜也可以用作窗户的耐候的保护性外涂层。在一方法中,将透明薄膜挤压在 PET 载体上,如上所述。然后,将 PET 载体和透明薄膜转印一层压到由外粘合涂层和聚酯薄膜上的金属化层组成的层压板上。挤压的透明涂层转印一层压到粘合层上,除去 PET 载体得到由透明的外膜/粘合剂/金属化层/PET 薄膜组成的复合材料。然后,将复合材料层压在具有插入透明粘合层的玻璃层上,这种透明薄膜为窗玻璃复合材料提供了良好的光学透明性和耐候性。

说明书附图



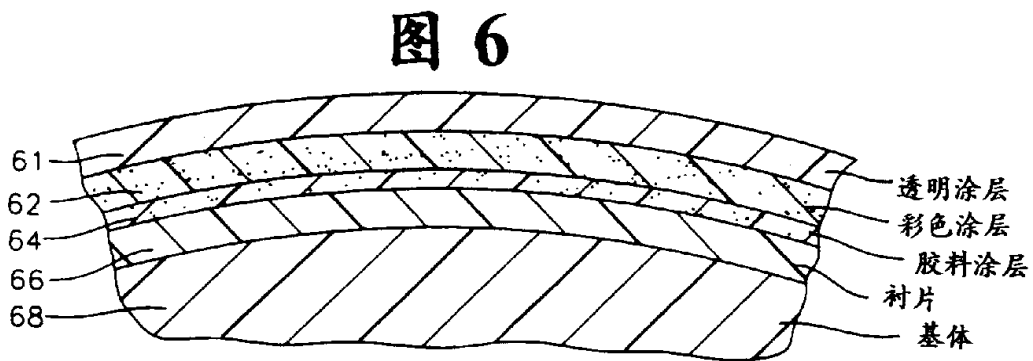
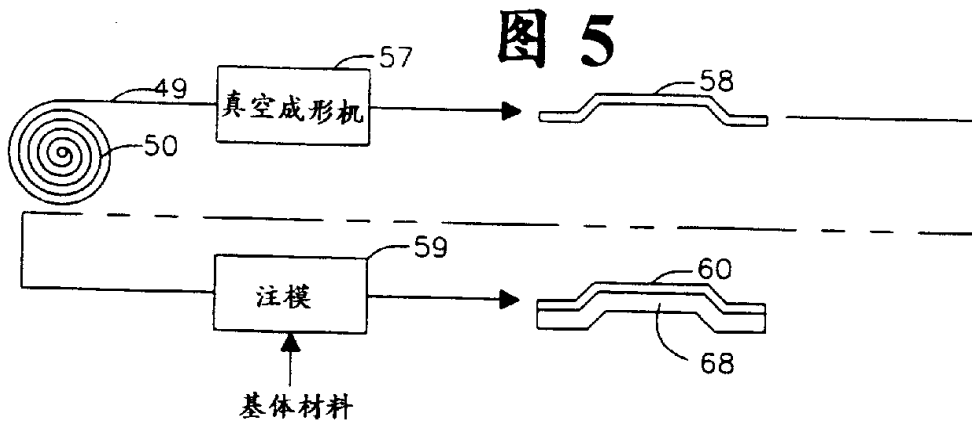
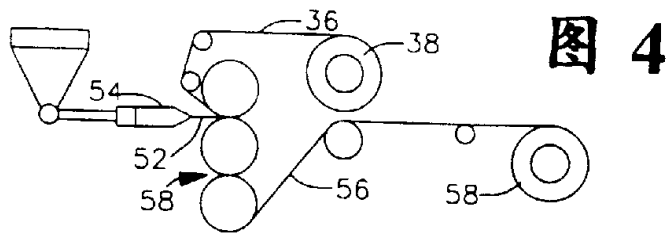


图 7

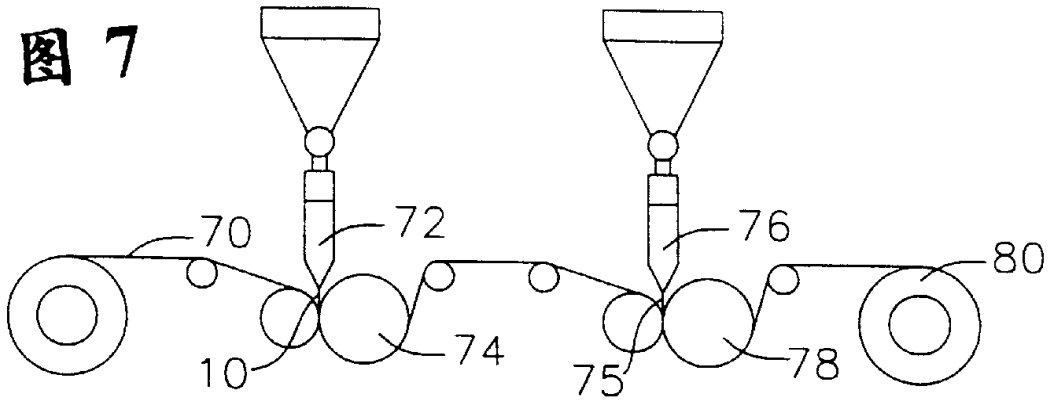


图 8

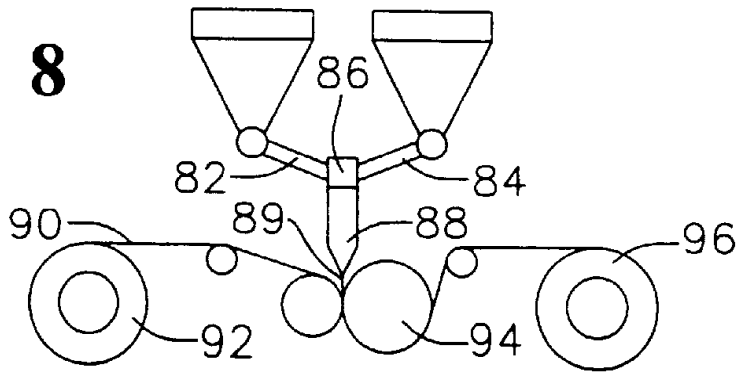


图 9

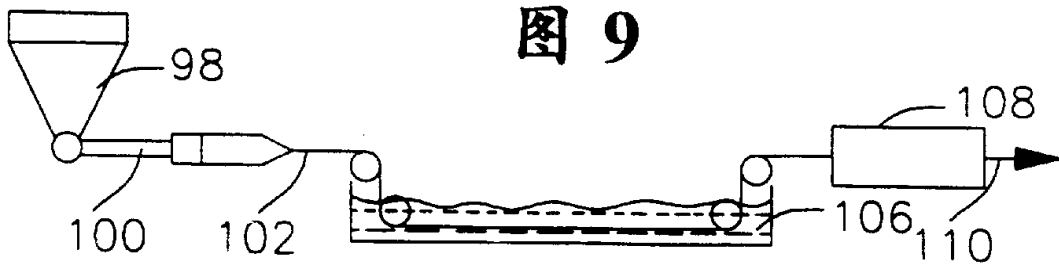


图 10

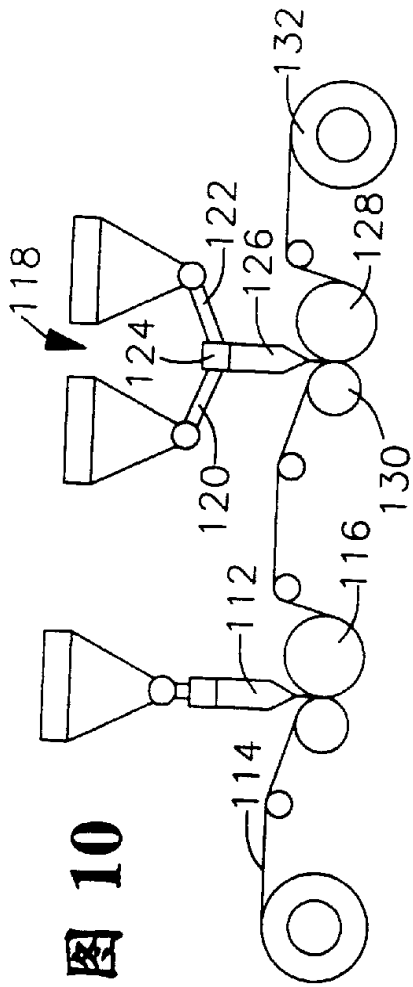


图 11

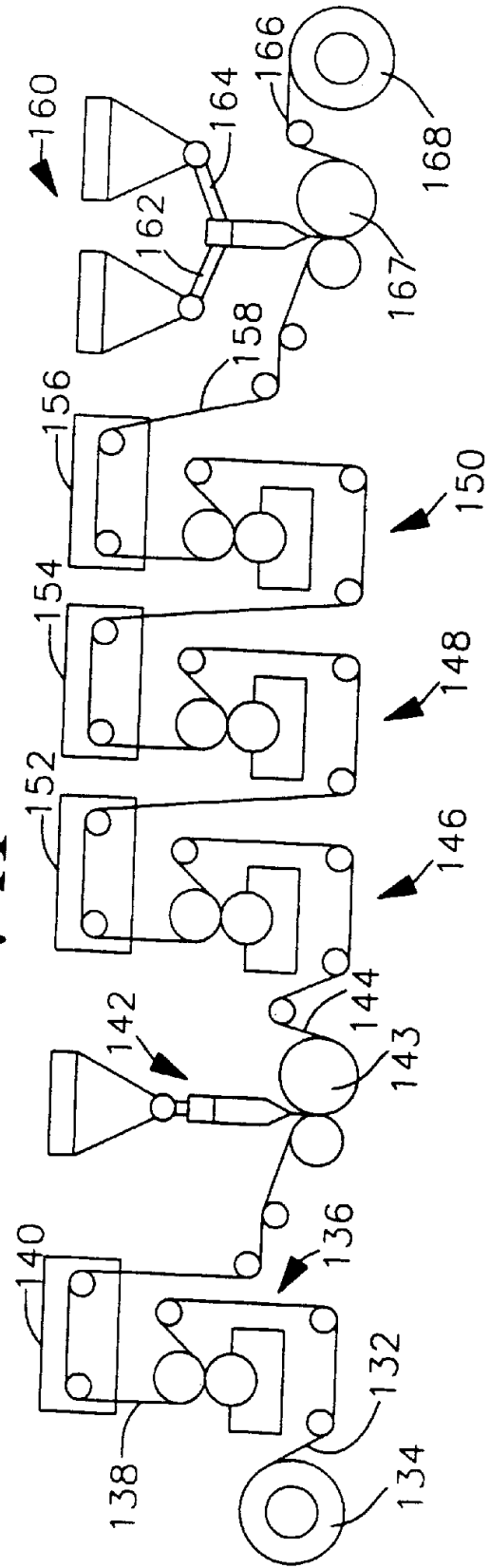


图 12

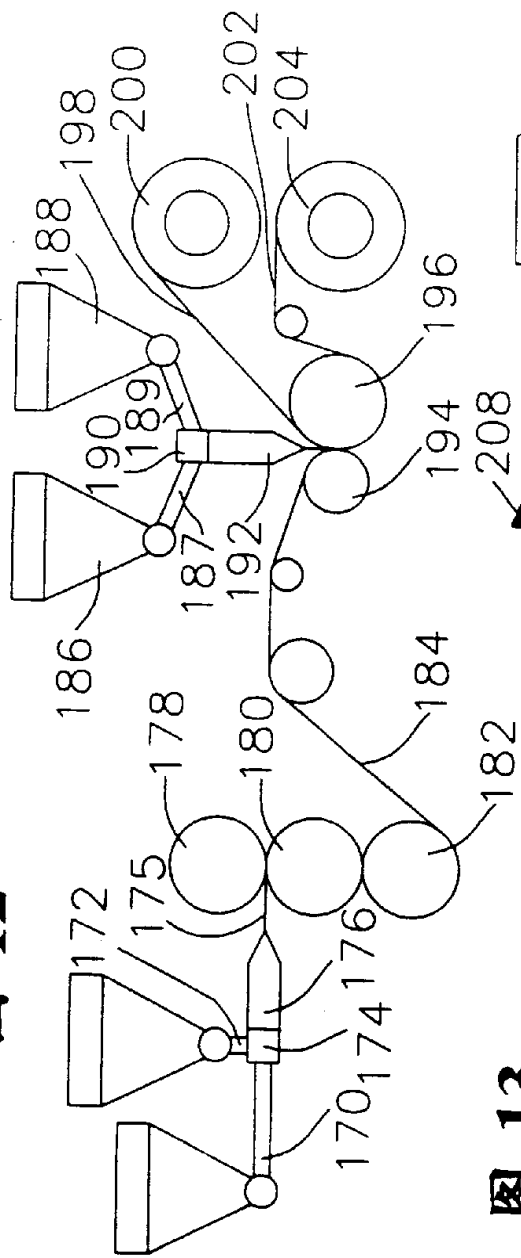


图 13

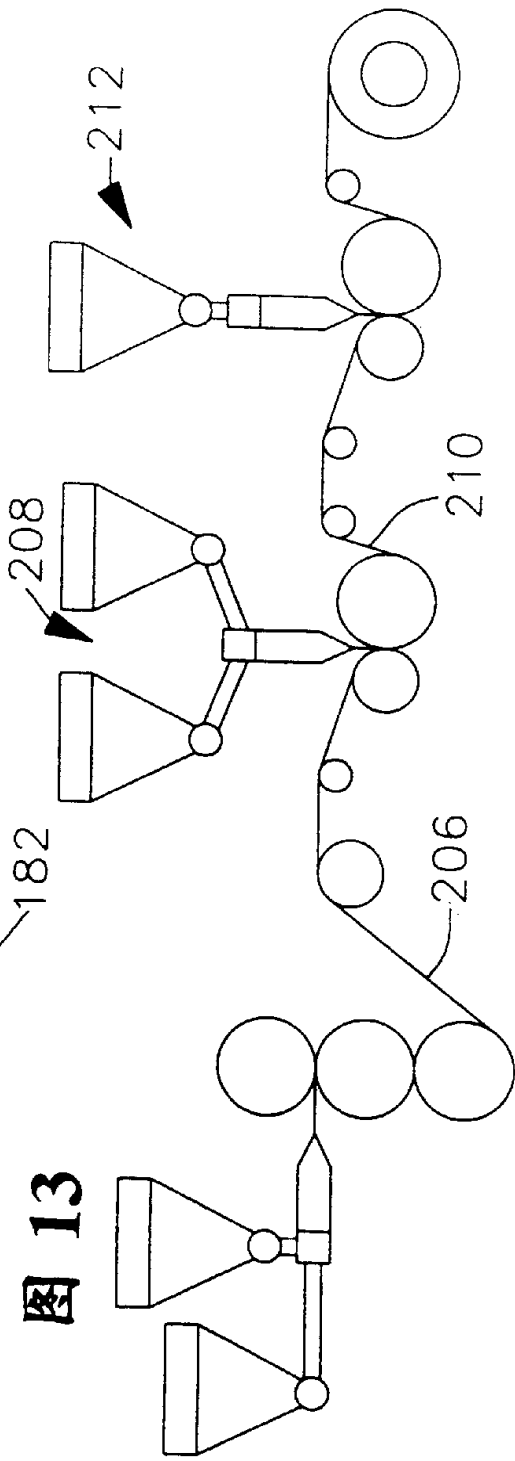


图 14

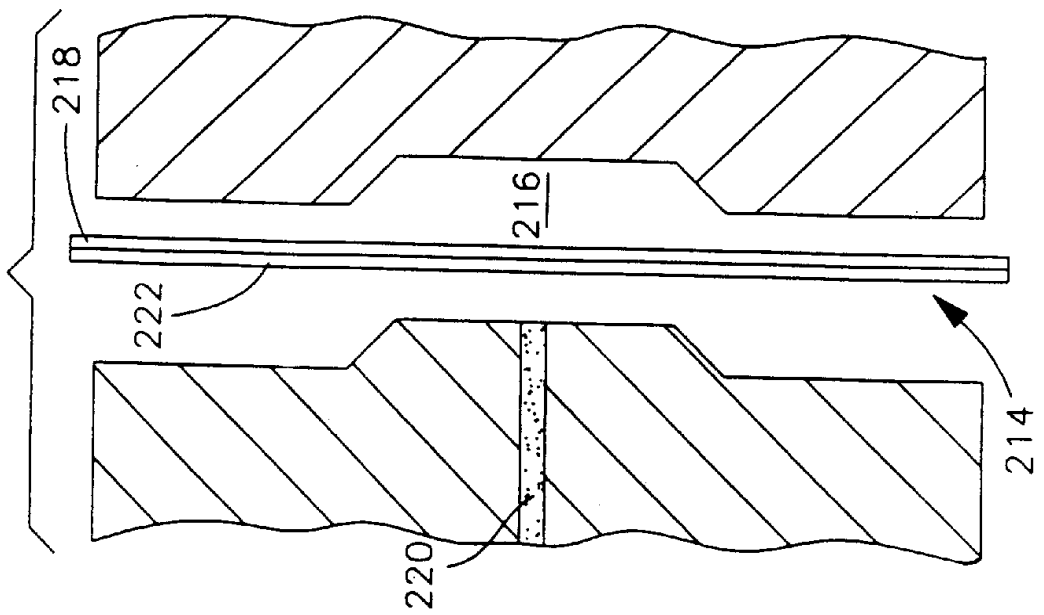
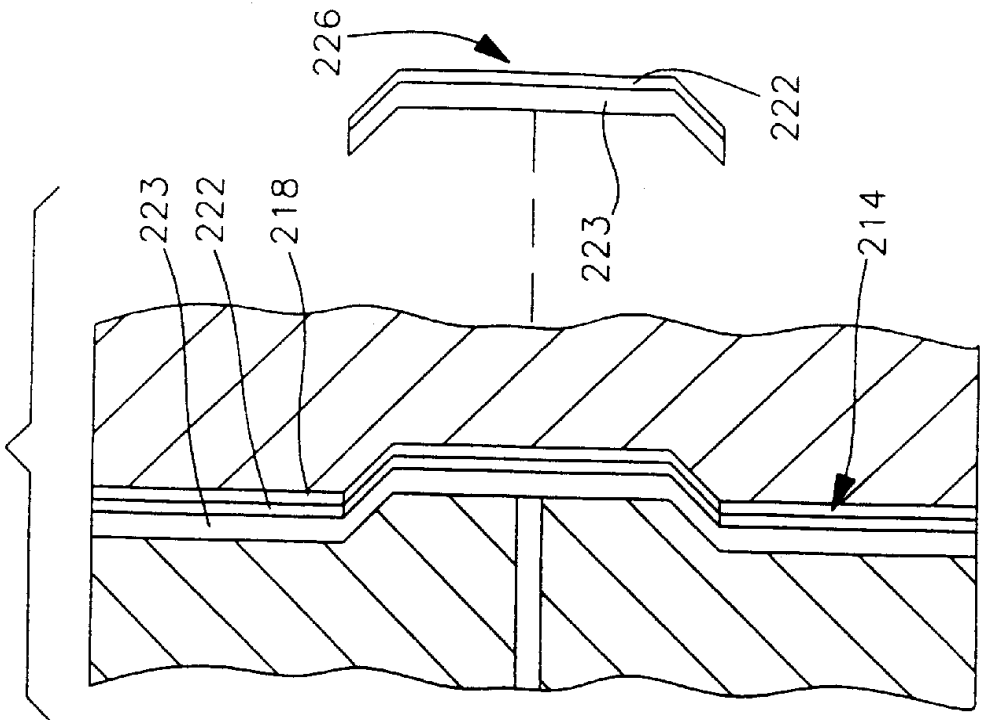


图 15



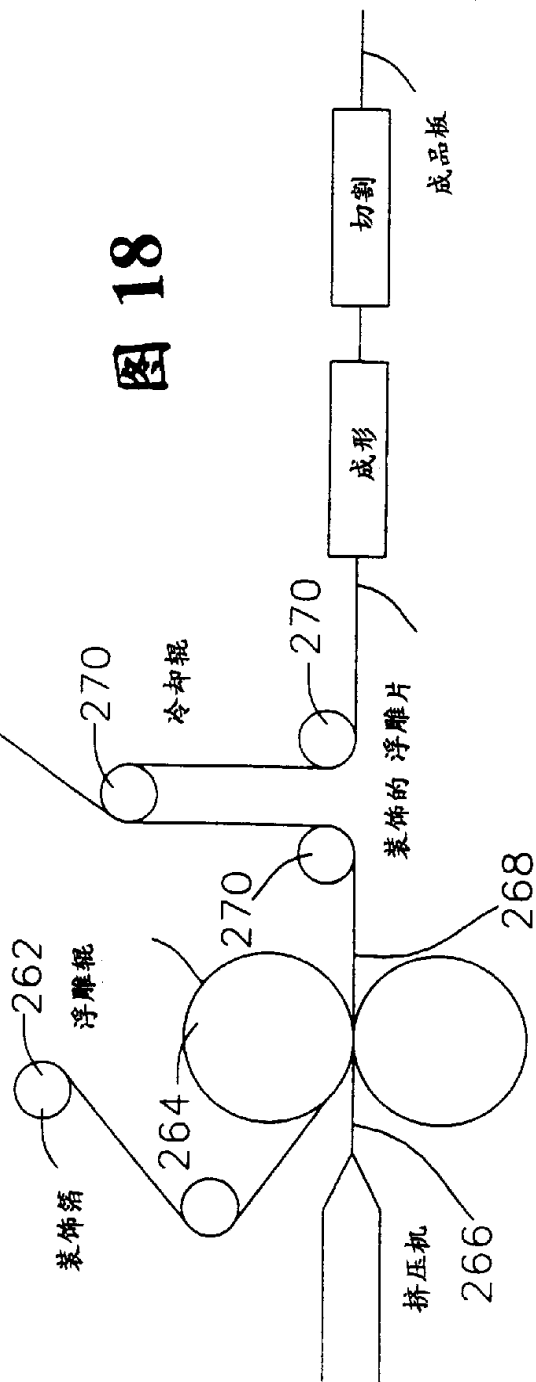
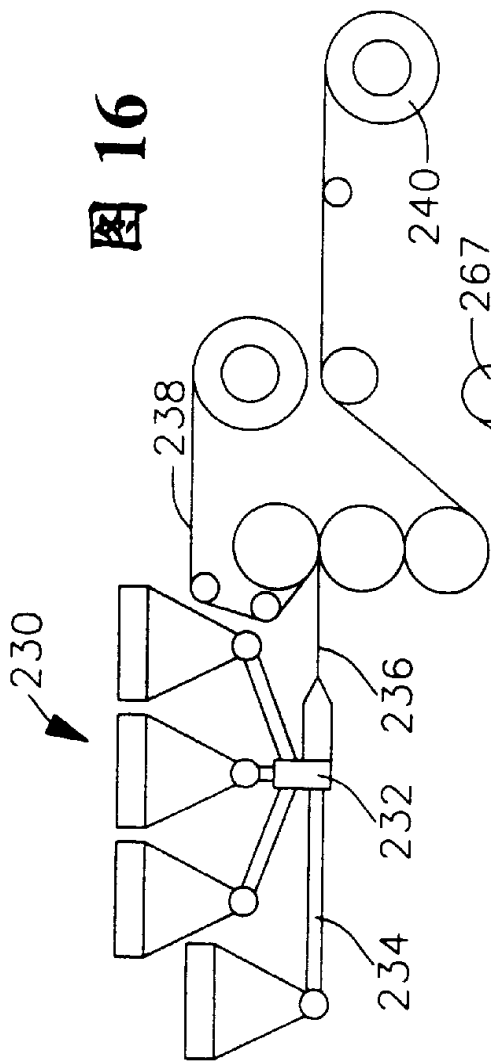


图 17

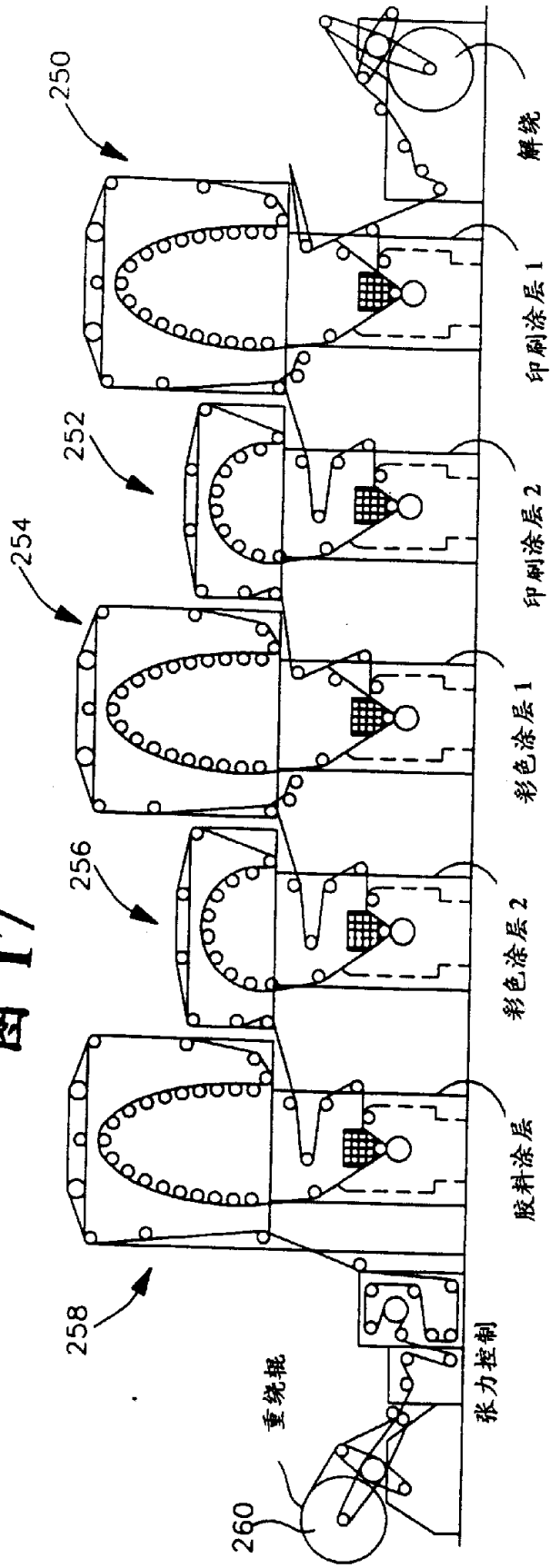


图 19

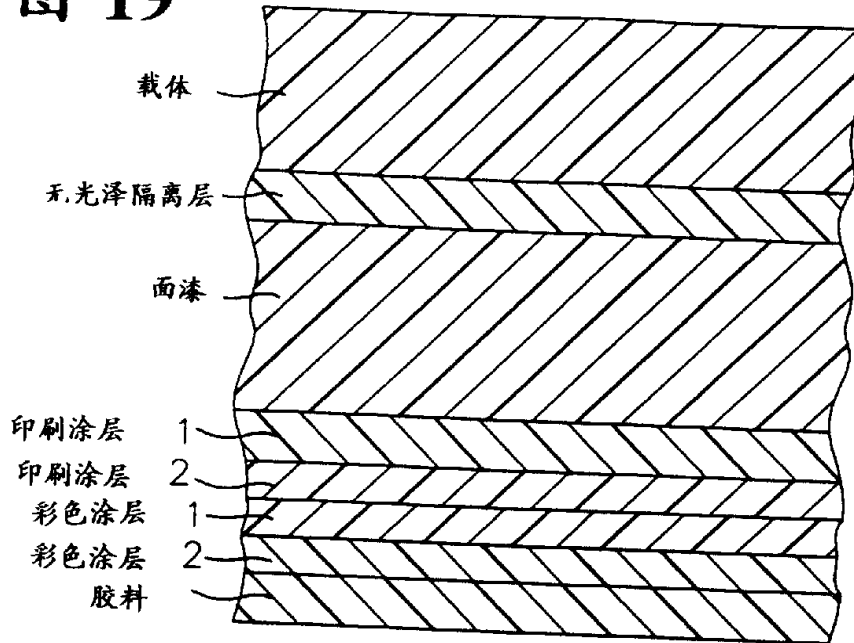


图 20

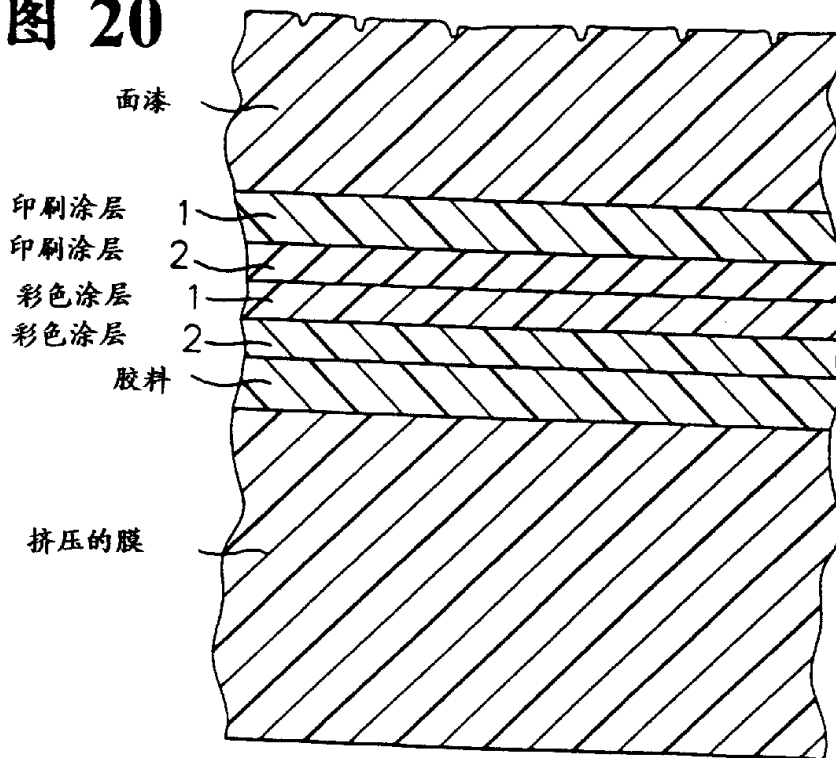


图 21

