

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B32B 25/08 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580019873.6

[45] 授权公告日 2009年10月14日

[11] 授权公告号 CN 100548666C

[22] 申请日 2005.6.16

[21] 申请号 200580019873.6

[30] 优先权

[32] 2004.6.16 [33] US [31] 10/869,134

[86] 国际申请 PCT/US2005/021414 2005.6.16

[87] 国际公布 WO2006/007419 英 2006.1.19

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.15

[73] 专利权人 沙伯基础创新塑料知识产权有限公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

[72] 发明人 D·W·小霍韦

[56] 参考文献

WO9923157A1 1999.5.14

WO0196469A1 2001.12.20

审查员 王晓燕

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 封新琴

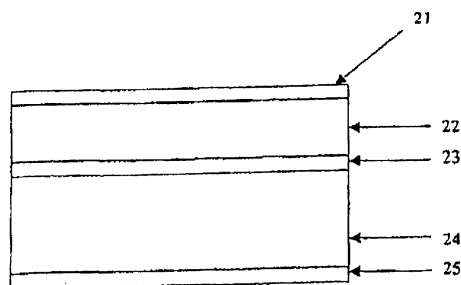
权利要求书4页 说明书28页 附图4页

[54] 发明名称

具有特殊视觉效果的多层复合材料

[57] 摘要

本发明涉及显示特殊视觉效果同时保持其它有益性能如熔融强度和冲击强度的多层复合材料。在一个实施方案中，本发明涉及一种多层复合材料，依次包括：(i)任选的对可见光基本透明的包含丙烯酸类树脂的外层；(ii)对可见光基本透明的包含第一橡胶改性热塑性树脂和用于提供特殊视觉效果的至少一种添加剂的第二层；(iii)包含光阻层的第三层；(iv)包含与所述第一橡胶改性热塑性树脂不同的第二橡胶改性热塑性树脂的第四层；(v)任选的包含粘结层的第五层；和(vi)任选的基材层。在其它实施方案中，本发明涉及由该复合材料制成的制品。



1. 一种多层复合材料，其依次包括：
 - (i)任选的包含对可见光基本透明的丙烯酸类树脂的外层；
 - (ii)包含对可见光基本透明的第一橡胶改性热塑性树脂和用于提供特殊视觉效果的至少一种添加剂的第二层；
 - (iii)包含具有至少一种选自染料和颜料的光阻添加剂的光阻层的第三层；
 - (iv)包含与所述第一橡胶改性热塑性树脂不同的第二橡胶改性热塑性树脂的第四层；
 - (v)任选的包含粘结层的第五层；和
 - (vi)任选的基材层。
2. 权利要求 1 的复合材料，其中所述颜料选自碳黑和氧化铁。
3. 权利要求 1 或 2 的复合材料，其中外层是存在的。
4. 权利要求 3 的复合材料，其中外层还包含至少一种紫外线稳定剂。
5. 权利要求 1 或 2 的复合材料，其中第一和第二橡胶改性热塑性树脂独立地包含分散在刚性热塑性相中的不连续弹性相，其中至少一部分刚性热塑性相接枝到弹性相上。
6. 权利要求 5 的复合材料，其中第一橡胶改性热塑性树脂的弹性相包含具有衍生自丙烯酸丁酯的结构单元的聚合物。
7. 权利要求 5 的复合材料，其中第一橡胶改性热塑性树脂的刚性热塑性相包含衍生自下述单体的混合物的结构单元，所述单体选自乙烯基芳香族单体、单烯键式不饱和腈单体、(甲基)丙烯酸 C₁-C₁₂ 烷基酯和芳基酯单体及它们的混合物。
8. 权利要求 7 的复合材料，其中第一橡胶改性热塑性树脂的刚性热塑性相包含衍生自苯乙烯和丙烯腈；或 α -甲基苯乙烯和丙烯腈；或苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和丙烯腈；或苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯；或 α -甲基苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯；或苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯的结构单元。
9. 权利要求 1 或 2 的复合材料，其中提供特殊视觉效果的添加剂包括着色剂、矿物片、玻璃片、玻璃纤维、玻璃球、交联聚合物颗

粒、金属片或包含至少一种上述添加剂的混合物。

10. 权利要求 9 的复合材料，其中所述着色剂包括染料或颜料。

11. 权利要求 9 的复合材料，其中所述矿物片为云母。

12. 权利要求 9 的复合材料，其中所述交联聚合物颗粒为交联丙烯酸类树脂颗粒。

13. 权利要求 9 的复合材料，其中所述颜料为金属颜料。

14. 权利要求 1 或 2 的复合材料，其中光阻层阻挡了至少 90% 的由前层透射的可见光。

15. 权利要求 14 的复合材料，其中光阻层还包含至少一种紫外线稳定剂。

16. 权利要求 14 的复合材料，其中光阻层包含至少一种丙烯酸类树脂。

17. 权利要求 16 的复合材料，其中光阻层包含 ASA 或橡胶改性聚甲基丙烯酸甲酯。

18. 权利要求 5 的复合材料，其中第二橡胶改性热塑性树脂的弹性相包含具有衍生自丁二烯的结构单元的聚合物。

19. 权利要求 18 的复合材料，其中第二橡胶改性热塑性树脂的刚性热塑性相包含衍生自下述单体的混合物的结构单元，所述单体选自乙烯基芳香族单体和单烯键式不饱和腈单体。

20. 权利要求 19 的复合材料，其中第二橡胶改性热塑性树脂的刚性热塑性相包含衍生自苯乙烯和丙烯腈；或 α -甲基苯乙烯和丙烯腈；或苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和丙烯腈的结构单元。

21. 权利要求 5 的复合材料，其中第二橡胶改性热塑性树脂还包含至少一种聚碳酸酯。

22. 权利要求 1 或 2 的复合材料，其中第五层是存在的。

23. 权利要求 21 的复合材料，其中第五层与第三层相同。

24. 权利要求 1 或 2 的复合材料，其中基材层是存在的。

25. 权利要求 24 的复合材料，其中基材层选自金属、玻璃、纤维素、陶瓷、热塑性聚合物和热固性聚合物。

26. 权利要求 25 的复合材料，其中基材层包含纤维增强的热固性聚合物。

27. 一种多层复合材料，其依次包括：

(i)包含对可见光基本透明的丙烯酸类树脂的外层，其中所述外层任选地包含至少一种紫外线稳定剂；

(ii)包含对可见光基本透明的丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物和至少一种提供特殊视觉效果的添加剂的第二层，其中添加剂包括着色剂、矿物片、玻璃片、玻璃纤维、玻璃球、交联聚合物颗粒、金属片或包含至少一种上述添加剂的混合物；

(iii)包含丙烯酸类树脂和至少一种添加剂的第三层，所述添加剂选自染料和颜料；

(iv)包含 ABS 接枝共聚物和任选的至少一种聚碳酸酯的第四层，所述聚碳酸酯具有衍生自双酚 A 的结构单元；

(v)任选的包含粘结层的第五层；和

(vi)任选的基材层。

28. 权利要求 27 的复合材料，其中所述颜料选自碳黑和氧化铁。

29. 权利要求 27 的复合材料，其中所述着色剂包括染料或颜料。

30. 权利要求 27 的复合材料，其中所述矿物片为云母。

31. 权利要求 27 的复合材料，其中所述交联聚合物颗粒为交联丙烯酸类树脂颗粒。

32. 权利要求 27 的复合材料，其中所述颜料为金属颜料。

33. 权利要求 26-32 任一项的复合材料，其中第五层是存在的。

34. 权利要求 33 的复合材料，其中第五层与第三层相同。

35. 权利要求 26-32 任一项的复合材料，其中基材层是存在的，而且选自金属、玻璃、纤维素、陶瓷、热塑性聚合物和热固性聚合物。

36. 权利要求 35 的复合材料，其中基材层包含纤维增强的热固性聚合物。

37. 由权利要求 1 或 2 的复合材料制备的制品。

38. 权利要求 37 的制品，其通过包括片材挤塑或热成型或两者的方法制备。

39. 由权利要求 26-32 任一项的复合材料制备的制品。

40. 权利要求 39 的制品，其通过包括片材挤塑或热成型或两者的方法制备。

41. 权利要求 1 或 2 的复合材料，其中第二层的树脂组分基本由第一橡胶改性热塑性树脂组成。

42. 权利要求 26—32 任一项的复合材料，其中第二层的树脂组分基本由丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物组成。

具有特殊视觉效果的多层复合材料

发明背景

本发明涉及呈现特殊视觉效果的多层复合材料。特别是，该复合材料呈现出包括熔融强度和冲击强度的物理性能的良好结合，同时提供特殊视觉效果以及保护下层免受可见光和紫外线的有害作用。

呈现特殊视觉效果如颜色或类花岗岩或金属闪光外观的复合材料制品不断地为商业应用所需要。通过在复合材料的单层中使用分散在树脂状基体中的适宜的添加剂可以将这种视觉效果引入到复合材料中。然而，获得特殊视觉效果通常需要超额使用添加剂，这会有害地影响整个复合材料的物理性能。在一些例子中，低熔融强度或低冲击强度造成复合材料难以加工以及不适用于它的最终预期用途。而且，向特殊效果层添加橡胶状抗冲击改性剂在提高冲击强度的同时不利地影响了所需的视觉效果。通过在所述特殊视觉效果层下面的分离层可以提供足够的熔融和冲击强度，但是提供这种有益性能的材料通常因可以传输通过基本透明的特殊视觉效果层的可见光和/或紫外线而退化。要解决的问题是提供多层复合材料，该多层复合材料呈现出特殊的视觉效果，同时保持其它的物理性能如冲击强度，而且同时保护下层避免因可见光和/或紫外线而退化。要解决的另一个问题是提供例如通过呈现适宜的熔融强度容易制造的多层复合材料。

图1显示本领域已知的多层复合材料。该复合材料有四层，包含丙烯酸类树脂的外层或第一层11；由无定形的丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物(ASA)形成的第二层12；包含丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物(ABS)的第三层13；和纤维增强聚合物基材层14。由层11、12和13组成的材料以片状形式被Spartech Corporation以Weather-Pro G商标销售，并且在纤维增强聚合物基材层14上，材料片被加热成型为船壳和其它形式以作为外层。然而，由于ASA层必须达到特殊效果层和光阻层的目的，因此难于获得特殊的视觉效果。

2003年10月20日提交的序号10/690,398的共同拥有的申请描

述了多层复合材料，其包括包含丙烯酸类树脂的外层、包含丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物的第二层、包含改性的 ABS 接枝共聚物的第三层、和包含丙烯酸类树脂的任选第四层。改性的 ABS 聚合物包含丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物和降低与苯乙烯接触的 ABS 的软化的聚合物改性剂。对含有树脂状改性剂的 ABS 的需求增加了制造复合材料的复杂性并限制了它的应用。

发明概述

本发明人发现了显示特殊视觉效果和其它性能有益结合的多层复合材料。在一个实施方案中，本发明涉及一种多层复合材料，其依次包括：

- (i) 任选的对可见光基本透明的包含丙烯酸类树脂的外层；
- (ii) 对可见光基本透明的包含第一橡胶改性热塑性树脂和用于提供特殊视觉效果的至少一种添加剂的第二层；
- (iii) 包含光阻层的第三层；
- (iv) 包含与所述第一橡胶改性热塑性树脂不同的第二橡胶改性热塑性树脂的第四层；
- (v) 任选的包含粘结层的第五层；和
- (vi) 任选的基材层。

在其它实施方案中，本发明涉及由该复合材料制成的制品。参照以下描述和附加的权利要求，本发明的各种其它特征、方面和优点将变得更加明显。

附图说明

图 1 显示根据现有技术的多层复合材料的图示。

图 2A 显示本发明一个实施方案中的多层复合材料的图示。图 2B 显示在应用于纤维增强基材层后本发明一个实施方案中的多层复合材料的图示。

图 3 显示实施例 1 和对比例 1 的复合材料的光透射 % 对波长曲线，实施例 1 和对比例 1 的复合材料包括含有和不含有碳黑的光阻层。

图 4 显示实施例 2 和对比例 2 的复合材料的光透射 % 对波长曲线，实施例 2 和对比例 2 的复合材料包括含有和不含有碳黑的光阻层。

发明详述

在以下的说明书和随后的权利要求中,涉及到的大量术语将被定义为具有以下含义。单数形式“一”(“a”、“an”)和“这”(“the”)包括复数对象,除非上下文明确地另外指出。“任选的”或“任选地”是指后来描述的情况或情形可以出现或不出现,并且描述包括所述情况出现的例子和所述情况不出现的例子。术语“单烯键式不饱和的”是指每分子具有单个部位的烯键式不饱和键。术语“多烯键式不饱和的”是指每分子具有两个或更多个位点的烯键式不饱和键。术语“(甲基)丙烯酸酯”共同地指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯;例如,术语“(甲基)丙烯酸酯单体”共同地指丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸酯单体。术语“(甲基)丙烯酰胺”共同地指丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。术语“聚碳酸酯”指包含衍生自碳酸酯前体和至少一个二羟基取代的芳烃的结构单元的聚碳酸酯。术语“聚碳酸酯”包括“均聚碳酸酯”和“共聚碳酸酯”,“均聚碳酸酯”指仅使用一种类型的二羟基取代的芳烃合成的聚碳酸酯,“共聚碳酸酯”指使用超过一种类型的二羟基取代的烃,尤其是超过一种类型的二羟基取代的芳烃合成的聚碳酸酯。

本发明各个实施方案中使用的术语“烷基”意指为直线烷基、支链烷基、芳烷基、环烷基、二环烷基、三环烷基和多环烷基,上述基团含有碳和氢原子,和任选地含有除碳和氢之外的原子,例如选自元素周期表第15、16和17族的原子。烷基可以是饱和的或不饱和的,而且可以包括例如乙烯基或烯丙基。术语“烷基”还包括醇盐基团的烷基部分。在各个实施方案中,正链和支链烷基含有1到约32个碳原子,且包括示例性的而非限制性的例子 C_1 - C_{32} 烷基(用一种或多种选自 C_1 - C_{32} 烷基、 C_3 - C_{15} 环烷基或芳基的基团任选取代的);和用一种或多种选自 C_1 - C_{32} 烷基的基团任选取代的 C_3 - C_{15} 环烷基。一些特殊的示例性的例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和十二烷基。环烷基和二环烷基的一些示例性的而非限制性的例子包括环丁基、环戊基、环己基、甲基环己基、环庚基、二环庚基和金刚烷基。在各个实施方案中,芳烷基含有7到约14个碳原子;这些包括但不限于苄基、苯丁基、苯丙基和苯乙基。

本发明各个实施方案中使用的术语“芳基”意指含有6到20个环碳原子的取代或未取代的芳基。这些芳基的一些示例性的而非限制性的例子包括用一种或多种选自 C_1 - C_{32} 烷基、 C_3 - C_{15} 环烷基、芳基和官能团的基团任选取代的 C_6 - C_{20} 芳基，所述官能团包含选自元素周期表第15、16和17族的原子。芳基的一些特殊的示例性的例子包括取代或未取代的苯基、联苯基、甲苯基、萘基和联萘基。

图2A显示本发明一个实施方案中的多层复合材料的图示。该复合材料包括以下层：(i)包含丙烯酸类树脂的任选的外层或第一层21；(ii)包含第一橡胶改性热塑性树脂的第二层22；(iii)包含光阻层的第三层23；(iv)包含与所述第一橡胶改性热塑性树脂不同的第二橡胶改性热塑性树脂的第四层24；和(v)包含粘结层的任选的第五层25。所述第一层在存在时对可见光是基本透明的。所述第二层对可见光是基本透明的而且可以包含特殊视觉效果添加剂。光阻层对可见光是基本不透明的。在一些具体实施方案中，光阻层延迟了第四层由光引起的退化。另外，所述第四层上面的至少一层对紫外线是基本不透明的。在具体的实施方案中，包含丙烯酸类树脂的第一层对紫外线是基本不透明的。在另一具体实施方案中，包含光阻层的第三层对紫外线是基本不透明的。在另一具体实施方案中，复合材料的第一和第三层合起来对紫外线是基本不透明的。当存在时，包含粘结层的第五层使复合材料连接到基材层上。图2B显示应用于纤维增强基材层26的图2A的多层复合材料的图示(其中参考数字21-25具有与图2A相同的含义)。图2A和图2B中图示的层可以包含除了该图所隐含的内容之外的相对厚度。

本发明的多层复合材料任选地包括至少一个包含丙烯酸类树脂的外层(有时称作涂层)。该外层有时称作多层复合材料的第一层。在一些实施方案中，外层可以赋予复合材料的表面可接受的光泽值。任选地，当存在时，外层的丙烯酸类树脂还可以包含至少一种紫外线稳定剂(本文有时称作UV稳定剂或UV吸收剂)。在优选的实施方案中，外层是存在的而且基本上由至少一种UV稳定的丙烯酸类树脂构成。UV稳定的丙烯酸类树脂已经在室外应用中使用了一段时间，例如美国专利4,556,606、3,582,398、4,178,303、4,260,768和4,310,650中所述。适宜的丙烯酸类树脂包括但不限于热塑性丙烯酸类树脂和

热固性丙烯酸类树脂。

本文可以使用的热塑性丙烯酸类树脂是本领域公知的。例如在 *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 1, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, Inc., 1964* 的 246 以下各页以及此文引用的参考文献中陈述的示例性的热塑性丙烯酸类树脂。本文使用的术语“热塑性丙烯酸类树脂”有意要包含在由一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体聚合产生的热塑性树脂的范围内。这些单体由通式 $\text{CH}_2=\text{CYCOOR}^1$ 表示, 其中 Y 是氢或甲基, R^1 是烷基, 优选含有 1 到约 20 个碳原子的烷基。丙烯酸酯单体的一些非限制性的例子包括丙烯酸甲酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯和丙烯酸 2-乙基己基酯。甲基丙烯酸酯单体的一些非限制性的例子包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸丙酯。如本文所呈现的, 上述丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体的共聚物也包括在术语热塑性丙烯酸类树脂的范围内。优选的热塑性丙烯酸类树脂是聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)及其共聚物。为提供热塑性丙烯酸类树脂进行的(甲基)丙烯酸酯单体的聚合可以通过任何已知的聚合方法来完成。在一些实施方案中, 具有至少约 15,000 重均分子量的热塑性丙烯酸类树脂在本发明的实践中通常是优选的。

用作涂层的热塑性丙烯酸类树脂包括衍生自单一类型的丙烯酸酯单体的丙烯酸类均聚物; 衍生自单一类型的甲基丙烯酸酯单体的甲基丙烯酸均聚物和衍生自两种或更多种不同的丙烯酸酯单体、两种或更多种不同的甲基丙烯酸酯单体或丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸酯单体的共聚物。两种或更多种前述热塑性丙烯酸类树脂的混合物, 例如两种或更多种不同的丙烯酸类均聚物、两种或更多种不同的丙烯酸类共聚物、两种或更多种不同的甲基丙烯酸类均聚物、两种或更多种不同的甲基丙烯酸类共聚物、丙烯酸类均聚物和甲基丙烯酸类均聚物、丙烯酸类共聚物和甲基丙烯酸类共聚物、丙烯酸类均聚物和甲基丙烯酸类共聚物、以及丙烯酸类共聚物和甲基丙烯酸类均聚物也可以被使用。

适宜的涂层还包括含有官能团的热塑性丙烯酸类树脂, 例如如美国专利 3,968,305 和 3,968,309 中的描述。本文所使用的术语“含有官

能团的热塑性丙烯酸类树脂”有意要包含在由一种或多种取代的(甲基)丙烯酸酯单体聚合产生的热塑性树脂的范围内,取代的(甲基)丙烯酸酯单体由通式 $\text{CH}_2=\text{CY}-\text{COOR}^2\text{Z}$ 表示,其中 Y 是氢或甲基; R^2 是二价饱和脂族烃基团; Z 是羟基、羧基、胺、环氧化物、酰胺、SH、 SO_3H 、 COOR^3 或 $\text{Si}(\text{OR}^4)_3$ 基团,其中 R^3 和 R^4 是烷基,优选含有 1 到约 20 个碳原子的烷基。 R^2 优选为含有 1 到约 20 个碳原子的二价饱和脂族烃基团。由至少两种取代的(甲基)丙烯酸酯单体共聚产生的共聚物也包括在术语含有官能团的热塑性丙烯酸类树脂的范围内。该术语还包括由至少一种取代的(甲基)丙烯酸酯单体和至少一种由通式 $\text{CH}_2=\text{CYCOOR}^1$ 表示的(甲基)丙烯酸酯单体共聚产生的共聚物,其中 Y 是氢或甲基, R^1 是烷基。能够与取代的丙烯酸或甲基丙烯酸酯单体共聚形成含有官能团的热塑性丙烯酸类树脂的这类(甲基)丙烯酸酯单体的一些非限制性的例子包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯等。这类共聚物的例子包括由甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸乙酯和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酸甲酯和丙烯酸羟乙酯等共聚获得的共聚物。为了提供用于本发明实践的含有官能团的热塑性丙烯酸类树脂而进行的取代的(甲基)丙烯酸酯单体的聚合可以通过任何已知的聚合技术来完成。在一些实施方案中,含有官能团的热塑性丙烯酸类树脂具有至少约 20,000, 优选至少约 50,000 的重均分子量。

术语含有官能团的热塑性丙烯酸类树脂包括由取代的(甲基)丙烯酸酯单体聚合获得的均聚物; 由至少两种取代的丙烯酸酯单体共聚获得的共聚物; 由至少两种取代的甲基丙烯酸酯单体共聚获得的共聚物; 由至少一种取代的丙烯酸酯单体和至少一种取代的甲基丙烯酸酯单体共聚获得的共聚物; 由至少一种取代的丙烯酸酯单体和至少一种甲基丙烯酸酯单体共聚获得的共聚物; 由至少一种取代的丙烯酸酯单体和至少一种丙烯酸酯单体共聚获得的共聚物; 由至少一种取代的甲基丙烯酸酯单体和至少一种丙烯酸酯单体共聚获得的共聚物; 和由至少一种取代的甲基丙烯酸酯单体和至少一种甲基丙烯酸酯单体共聚获得的共聚物。包含具有或不具有官能团的热塑性

丙烯酸类树脂的两种或更多种这些均聚物或共聚物的混合物也可以用在本发明的实践中。在具体的实施方案中，适宜的丙烯酸类树脂包括可从 Atofma 获得的以名称 V-826 出售的树脂。

可用在本发明实践中的示例性而非限制性的热固性丙烯酸类树脂披露在例如 *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 1, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc., 1964 的 273 以下各页和 *Chemistry of Organic Film Formers*, by D. H. Solomon, John Wiley and Sons, Inc., 1967 的 251 以下各页以及它们引用的参考文献中。这些热固性丙烯酸类树脂包括：(a)具有反应性官能团的丙烯酸类共聚物，其能够自身进行反应以引起它的交联；(b)具有反应性官能团的丙烯酸类共聚物，其添加有与官能团反应以引起交联的适当交联剂；和(c)具有可交联官能反应性基团的两种聚合物的混合物。

典型地，交联热固性丙烯酸类聚合物所涉及的反应是例如在：环氧化物官能团和胺官能团；环氧化物官能团和酸酐官能团；环氧化物官能团和包括酚式羟基的羧基官能团；环氧化物官能团和 N-羟甲基或 N-羟甲基-醚官能团；羧基官能团和 N-羟甲基或 N-羟甲基-醚官能团；羧基官能团和异氰酸酯基团；羟基如多元醇和异氰酸酯基团；及胺基和 N-羟甲基或 N-羟甲基-醚官能团之间发生的反应。在树脂混合物的通常情况下，丙烯酸类以主要部分存在，即大于 50 wt%，更典型地以超过约 70 wt% 的量存在。作为热固性丙烯酸类聚合物的基础的丙烯酸类共聚物中所需的官能团通过在混合物中使用将所需反应性官能团提供给聚合物链的单体来提供。通常，该可共聚的提供官能团的单体以少量存在，即约聚合的单体质量的 25 wt% 或以下，典型地约 1 到 20 wt% 之间。这些提供官能团的单体的一些非限制性的例子包括丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、乙烯基吡啶、甲基丙烯酸叔丁氨基乙酯、马来酸酐、衣康酸酐、烯丙醇、多元醇的单烯丙醚、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酰亚胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、乙烯基异氰酸酯和烯丙基异氰酸酯。通常，与提供官能团的单体一起聚合的其它单体是低级(C₁-C₃)烷基丙烯酸酯或它的混合物，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、苯乙烯或它

们的混合物，其用量在约 75 重量份到约 99 重量份，更典型地在约 80 重量份到约 97 重量份的范围内。当存在时，所述外层在一个实施方案中具有约 0.05 mm 到约 2 mm 的厚度，在另一实施方案中具有约 0.1 mm 到约 1 mm 的厚度，在另一实施方案中具有约 0.1 mm 到约 0.8 mm 的厚度，在另一实施方案中具有约 0.2 mm 到约 0.6 mm 的厚度。

当存在时，用于所述外层的适宜的 UV 稳定剂包括但不限于草酰二苯胺、羟基二苯甲酮、羟苯基-s-三嗪、和可以与丙烯酸类树脂共聚或共混的苯并三唑。商业可得的苯并三唑 UV 吸收剂包括 TINUVIN 234、MIXXIM BB/200 和 CYASORB 5411。二苯甲酮衍生物和苯并三唑衍生物披露在美国专利 3,309,220、3,049,443、3,043,709、3,214,436、2,976,259 和 Re. 2,976 中。这些化合物的一些非限制性的例子包括：2,2'-二羟基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二乙氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二丙氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二丁氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基-4'-乙氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基-4'-丙氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基-4'-丁氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-乙氧基-4'-丙氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-乙氧基-4'-丁氧基二苯甲酮、2,3'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,3'-二羟基-4-甲氧基-4'-丁氧基二苯甲酮、2-羟基-4,4',5'-三甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4,4',6'-三丁氧基二苯甲酮、2-羟基-4-丁氧基-4',5'-二甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-乙氧基-2',4'-二丁基二苯甲酮、2-羟基-4-丙氧基-4',6'-二氯二苯甲酮、2-羟基-4-丙氧基-4',6'-二溴二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-乙氧基二苯甲酮、2-羟基-4-丙氧基二苯甲酮、2-羟基-4-丁氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-4'-甲基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-4'-乙基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-4'-丙基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-4'-丁基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-4'-叔芳丁基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-4'-氯二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-2'-氯二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-4'-溴二苯甲酮、2-羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4,4'-二甲氧基-3-甲基二苯甲酮、2-羟基-4,4'-二甲氧基-2'-乙基二苯甲酮、2-羟基-4,4',5'-三甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-乙氧基-4'-甲基二苯甲酮、2-羟基-4-乙氧基-4'-

乙基二苯甲酮、2-羟基-4-乙氧基-4'-丙基二苯甲酮、2-羟基-4-乙氧基-4'-丁基二苯甲酮、2-羟基-4-乙氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4,4'-二乙氧基二苯甲酮、2-羟基-4-乙氧基-4'-丙氧基二苯甲酮、2-羟基-4-乙氧基-4'-丁氧基二苯甲酮、2-羟基-4-乙氧基-4'-氯二苯甲酮、2-羟基-4-乙氧基-4'-溴二苯甲酮、2-(2'-羟基-5'-甲苯基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔丁基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-甲基-5'-叔丁基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-环己基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二甲基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔丁基苯基)-5-氟苯并三唑和 2-(2'-羟基-3'-二叔丁基苯基)-苯并三唑。

任选存在于所述外层中的紫外线辐射吸收化合物的量是对保护下层免于紫外线辐射而退化的有效量。实质上，紫外线辐射吸收化合物的有效量是其中紫外线辐射吸收化合物在拉姆达(λ)最大值的吸光度至少为 1 的量，这对应于通过 UV 稳定剂涂层组合物在至少 90% 的入射紫外线辐射的 λ 最大值的吸收量。用关系式 $A = \log(I_0/I)$ 计算吸光度，其中 A 是吸光度， I_0 是入射光的强度，I 是透射光的强度。更具体地，但不受限制的，当本发明复合材料中的丙烯酸类外层含有 UV 稳定剂时，其适当地含有约 0.01 wt% 到约 5 wt%，优选约 0.1 wt% 到约 3 wt% 的紫外线辐射吸收化合物，基于包含所述外层的树脂状材料的重量。此外，丙烯酸类层可以只含有一种紫外线辐射吸收剂或两种或更多种紫外线辐射吸收剂的组合。如果两种或更多种紫外线辐射吸收化合物存在于稳定的涂层组合物中，则它们组合的重量百分比通常在上文指出的范围内。明显地，具有比上文所述组合物浓度更高的 UV 吸收剂的稳定组合物可用在本发明实践中，而且在本文披露的本发明的全部预定范围内。

本发明的多层复合材料还包括第二、第三和第四层。第二层与第一或外层接触。第二和第四层通过第三层连接，第三层是介于所述第二和第四层之间的光阻层。多层复合材料中的第二和第四层分别包含第一橡胶改性热塑性树脂和与所述第一橡胶改性热塑性树脂不同的第二橡胶改性热塑性树脂。第二层还包含赋予复合材料特殊视觉效果添加剂。任选地，第二层还可以阻挡紫外线，这是由于所述第二层的树脂状组分的固有性能，或由于其中的添加剂，或由于树脂状组分和其中的添加剂。在一个实施方案中，第二层的树脂状

组分还包含至少一种作为添加剂的 UV 吸收剂。适宜的 UV 吸收化合物及其量包括上文在第一或外层的描述中给出的那些。第四层给予复合材料增强的熔融强度和增强的冲击强度中的任一种或两种。

第二和第四层中的每种橡胶改性热塑性树脂包含不连续弹性相和刚性热塑性相，其中至少一部分刚性热塑性相接枝到弹性相上。每种橡胶改性热塑性树脂使用至少一种橡胶基材用于接枝。该橡胶基材包含复合材料的不连续弹性相。如果橡胶基材容许被至少一部分可接枝单体接枝，那么对于该橡胶基材没有特殊的限制。典型地，该橡胶基材的玻璃态转化温度 T_g ，在一个实施方案中小于或等于 25 °C，在另一实施方案中低于约 0 °C，在另一实施方案中低于约 -20 °C，在又一实施方案中低于约 -30 °C。如本文所提到的，聚合物的 T_g 是用差示扫描量热法(DSC; 加热速率 20 °C/min, 在拐点确定 T_g 值)测量的聚合物的 T 值。

在一个实施方案中，橡胶基材来自于至少一种选自 (C_1-C_{12}) (甲基)丙烯酸烷基酯单体的单烯键式不饱和(甲基)丙烯酸烷基酯单体和包含至少一种所述单体的混合物用已知方法的聚合。如本文所用的，例如应用于特殊单元，如化合物或化学取代基的术语“(C_x-C_y)”指的是每一这种单元具有从“x”到“y”个碳原子的碳原子含量。例如，“(C₁-C₁₂)烷基”指的是每个基团具有 1 到 12 个碳原子的直链、支链或环状烷基取代基。适宜的(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₂)烷基酯单体包括但不限于丙烯酸(C₁-C₁₂)烷基酯单体和它们的甲基丙烯酸(C₁-C₁₂)烷基酯类似物，丙烯酸(C₁-C₁₂)烷基酯单体的示例性的例子包括丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯和丙烯酸 2-乙基己酯，(C₁-C₁₂)烷基甲基丙烯酸酯类似物的示例性的例子包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯和甲基丙烯酸癸酯。在本发明的一个具体实施方案中，橡胶基材包括衍生自丙烯酸正丁酯的结构单元。

在另一实施方案中，橡胶基材来自于至少一种选自共轭二烯单体、非共轭二烯单体的不饱和单体和(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₂)烷基酯单体用已知方法的聚合。适宜的共轭二烯单体包括例如 1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-庚二烯、甲基-1,3-戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、2-乙基-1,3-

戊二烯、1,3-己二烯、2,4-己二烯、二氯丁二烯、溴丁二烯和二溴丁二烯以及共轭二烯单体的混合物。在具体的实施方案中，共轭二烯单体是1,3-丁二烯。适宜的非共轭二烯单体包括例如亚乙基降冰片烯、二环戊二烯、己二烯或苯基降冰片烯。

在各个实施方案中，橡胶基材还可以包括少量的，例如最高达到约5 wt%的结构单元，所述结构单元衍生自至少一种多烯键式不饱和单体，例如可与用于制备橡胶基材的单体共聚的那些。多烯键式不饱和单体经常用于提供橡胶颗粒的交联和/或在橡胶基材中提供“接枝连接”位点用于与接枝单体的后续反应。适宜的多烯键式不饱和单体包括但不限于二丙烯酸丁二酯、二乙烯基苯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、甲基丙烯酸三烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、三环癸烯基醇的丙烯酸酯和包含至少一种这种单体的混合物。在具体实施方案中，橡胶基材包含衍生自氰尿酸三烯丙酯的结构单元。

在一些实施方案中，橡胶基材可以任选地包含衍生自少量其它不饱和单体的结构单元，例如可与用于制备橡胶基材的单体共聚的那些。在具体实施方案中，橡胶基材可以任选地包含最高达到约25 wt%的结构单元，该结构单元衍生自选自(C₂-C₈)烯烃单体、(甲基)丙烯酸酯单体、乙烯基芳香族单体和单烯键式不饱和腈单体的一种或多种单体。如本文所使用的，术语“(C₂-C₈)烯烃单体”指的是每分子具有2到8个碳原子的化合物和每分子具有单个烯键式不饱和位点的化合物。适宜的(C₂-C₈)烯烃单体包括但不限于乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、庚烯等。适宜的可共聚的(甲基)丙烯酸酯单体包括但不限于C₁-C₁₂芳基或卤芳基取代的丙烯酸酯、C₁-C₁₂芳基或卤芳基取代的甲基丙烯酸酯或它们的混合物；单烯键式不饱和羧酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸；(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、(甲基)丙烯酸羟基(C₁-C₁₂)烷基酯，例如甲基丙烯酸羟乙酯；(甲基)丙烯酸(C₄-C₁₂)环烷基酯单体，例如甲基丙烯酸环己酯；(甲基)丙烯酰胺单体，例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和N-取代的丙烯酰胺或N-取代的甲基丙烯酰胺；马来酰亚胺单体，例如马来酰亚胺、N-烷

基马来酰亚胺、N-芳基马来酰亚胺和卤芳基取代的马来酰亚胺；马来酸酐；乙烯基甲基醚；乙烯基酯，例如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯。适宜的乙烯基芳香族单体包括但不限于乙烯基芳香族单体，例如苯乙烯和具有一种或多种烷基、烷氧基、羟基或连接在芳香环上的卤取代基的取代的苯乙烯，包括但不限于 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、3,5-二乙基苯乙烯、4-正丙基苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、三甲基苯乙烯、丁基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、氯苯乙烯、 α -氯苯乙烯、二氯苯乙烯、四氯苯乙烯、溴苯乙烯、 α -溴苯乙烯、二溴苯乙烯、对羟基苯乙烯、对乙酰基苯乙烯、甲氧基苯乙烯和乙烯基取代的稠合芳香环结构，例如乙烯基萘、乙烯基蒽以及乙烯基芳香族单体的混合物和单烯键式不饱和腈单体，例如丙烯腈、乙基丙烯腈、甲基丙烯腈、 α -溴丙烯腈和 α -氯丙烯腈。具有芳香环上的取代基混合物的取代的苯乙烯也是适宜的。如本文所使用的，术语“单烯键式不饱和腈单体”指的是每分子包含单个腈基和单个烯键式不饱和位点的无环化合物，并且包括但不限于丙烯腈、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈等。

在具体实施方案中，橡胶基材包含 60-100 wt% 的衍生自一种或多种共轭二烯单体的重复单元和 0-40 wt% 的衍生自一种或多种下述单体的重复单元，所述单体选自乙烯基芳香族单体和单烯键式不饱和腈单体，例如聚(丁二烯)、苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物或苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物。在另一具体实施方案中，橡胶基材包含 70-90 wt% 的衍生自一种或多种共轭二烯单体的重复单元和 30-10 wt% 的衍生自选自乙烯基芳香族单体的一种或多种单体的重复单元。在另一具体实施方案中，橡胶基材包含衍生自一种或多种丙烯酸(C_1 - C_{12})烷基酯单体的重复单元。在又一具体实施方案中，橡胶基材包含 40-95 wt% 的衍生自一种或多种丙烯酸(C_1 - C_{12})烷基酯单体，更优选选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸正己酯的一种或多种单体的重复单元。

橡胶基材可以在第一和第二橡胶改性热塑性树脂的每一个中单独存在，基于具体的橡胶改性热塑性树脂的重量，在一个实施方案中，其存在量为约 4 wt% 到约 94 wt%；在另一实施方案中，其存在量为约 10 wt% 到约 80 wt%；在另一实施方案中，其存在量为约 35

wt%到约 80 wt%；在另一实施方案中，其存在量为约 40 wt%到约 80 wt%；在另一实施方案中，其存在量为约 25 wt%到约 60 wt%；在又一实施方案中，其存在量为约 40 wt%到约 50 wt%。在其它实施方案中，橡胶基材可以以基于具体的橡胶改性热塑性树脂的重量约 5 wt%到约 50 wt%、约 8 wt%到约 40 wt%或约 10 wt%到约 30 wt%的量存在于本发明的组合物中。

对于橡胶基材(下文有时称作初始橡胶基材以将其与后来接枝的橡胶基材相区分)的粒度分布没有特殊限制。在一些实施方案中，初始橡胶基材可以具有约 50 nm 到约 1000 nm 粒度范围的宽粒度分布。在其它实施方案中，初始橡胶基材的平均粒度可以小于约 100 nm。在其它实施方案中，初始橡胶基材的平均粒度可以在约 80 nm 到约 500 nm 的范围内。在另外的实施方案中，初始橡胶基材的平均粒度可以在约 200 nm 到约 750 nm 的范围内。在其它实施方案中，初始橡胶基材的平均粒度可以大于约 400 nm。在另外的实施方案中，初始橡胶基材包含作为具有至少两种平均粒度分布的粒度的混合物的颗粒。在具体实施方案中，初始橡胶基材包含作为具有两种平均粒度分布的粒度的混合物的颗粒，所述平均粒度分布都在约 80 nm 到约 500 nm 的范围内。

橡胶基材可以根据已知的方法来制造。在一个非限制性实施方案中，橡胶基材通过在存在自由基引发剂，例如偶氮腈引发剂、有机过氧化物引发剂、过硫酸盐引发剂或氧化还原引发剂系统的情况下，以及任选地在存在链转移剂，例如烷基硫醇的情况下水乳状液聚合并凝固形成橡胶基材颗粒来制造。

每一橡胶改性热塑性树脂的刚性热塑性树脂相包括一种或多种热塑性聚合物。在本发明的一个实施方案中，单体在存在橡胶基材的情况下聚合以便由此形成刚性热塑性相，其中至少一部分化学接枝到弹性相上。刚性热塑性相化学接枝到橡胶基材上的部分在下文有时称作接枝共聚物。刚性热塑性相包括热塑性聚合物或共聚物，其在一个实施方案中呈现出大于约 25℃的玻璃化转变温度(Tg)，在另一实施方案中大于或等于 90℃，在又一实施方案中大于或等于 100℃。

在具体实施方案中，刚性热塑性相包含具有衍生自一种或多种下

述单体的结构单元的聚合物,所述单体选自(甲基)丙烯酸(C_1-C_{12})烷基酯单体、(甲基)丙烯酸芳基酯单体、乙烯基芳香族单体和单烯键式不饱和腈单体。适宜的(甲基)丙烯酸(C_1-C_{12})烷基酯和(甲基)丙烯酸芳基酯单体、乙烯基芳香族单体和单烯键式不饱和腈单体包括上文在描述橡胶基材时提及的那些。另外,如果相的 Tg 限制得到满足,则刚性热塑性树脂相可以任选地包含最高达到约 10 wt% 的衍生自一种或多种其它可共聚单体的第三重复单元。

刚性热塑性相典型地包含一种或多种乙烯基芳香族聚合物。适宜的乙烯基芳香族聚合物包含至少约 20 wt% 的衍生自一种或多种乙烯基芳香族单体的结构单元。在一个实施方案中,刚性热塑性相包含一种乙烯基芳香族聚合物,该乙烯基芳香族聚合物具有衍生自一种或多种乙烯基芳香族单体的第一结构单元和衍生自一种或多种单烯键式不饱和腈单体的第二结构单元。这种乙烯基芳香族聚合物的例子包括但不限于苯乙烯/丙烯腈共聚物、 α -甲基苯乙烯/丙酰基共聚物或 α -甲基苯乙烯/苯乙烯/丙烯腈共聚物。在另一具体实施方案中,刚性热塑性相包含一种乙烯基芳香族聚合物,该乙烯基芳香族聚合物具有衍生自一种或多种乙烯基芳香族单体的第一结构单元;衍生自一种或多种单烯键式不饱和腈单体的第二结构单元;和衍生自一种或多种选自(甲基)丙烯酸(C_1-C_{12})烷基酯和芳基酯单体的单体的第三结构单元。这种乙烯基芳香族聚合物的例子包括但不限于苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯共聚物、 α -甲基苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯共聚物和 α -甲基苯乙烯/苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯共聚物。适宜的乙烯基芳香族聚合物的其它例子包括苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯/马来酸酐共聚物、苯乙烯/丙烯腈/马来酸酐共聚物和苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸共聚物。这些共聚物可以单独地或作为混合物用于刚性热塑性相。

当共聚物中的结构单元衍生自一种或多种单烯键式不饱和腈单体时,那么为形成包括接枝共聚物和刚性热塑性相的共聚物而添加的腈单体的量在一个实施方案中可以在约 5 wt% 到约 40 wt% 的范围内,在另一实施方案中在约 5 wt% 到约 30 wt% 的范围内,在另一实施方案中在约 10 wt% 到约 30 wt% 的范围内,在又一实施方案中在约 15 wt% 到约 30 wt% 的范围内,基于为形成包括接枝共聚物和刚性热

塑性相的共聚物而添加的单体的总重量。

当共聚物中的结构单元衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₂)烷基酯和芳基酯单体时,那么为形成包括接枝共聚物和刚性热塑性相的共聚物而添加的所述单体的量在一个实施方案中可以在约5 wt%到约50 wt%的范围内,在另一实施方案中在约5 wt%到约45 wt%的范围内,在另一实施方案中在约10 wt%到约35 wt%的范围内,在又一实施方案中在约15 wt%到约35 wt%的范围内,基于为形成包括接枝共聚物和刚性热塑性相的共聚物而添加的单体的总重量。

发生在橡胶基材和包括刚性热塑性相的单体之间的接枝量随橡胶相的相对量和组成而变化。在一个实施方案中,大于约10 wt%的刚性热塑性相化学接枝到橡胶上,基于组合物中刚性热塑性相的总量。在另一实施方案中,大于约15 wt%的刚性热塑性相化学接枝到橡胶上,基于组合物中刚性热塑性相的总量。在又一实施方案中,大于约20 wt%的刚性热塑性相化学接枝到橡胶上,基于组合物中刚性热塑性相的总量。在具体实施方案中,接枝到橡胶上的刚性热塑性相的量可以在约5 wt%到约90 wt%的范围内、约10 wt%到约90 wt%的范围内、约15 wt%到约85 wt%的范围内、约15 wt%到约50 wt%的范围内、或约20 wt%到约50 wt%的范围内,基于组合物中刚性热塑性相的总量。在其它实施方案中,约40 wt%到约90 wt%的刚性热塑性相是自由的,即没有接枝。

刚性热塑性相可以在每种橡胶改性热塑性树脂中独立存在,其存在量在一个实施方案中为约85 wt%到约6 wt%,在另一实施方案中为约65 wt%到约6 wt%,在另一实施方案中为约60 wt%到约20 wt%,在另一实施方案中为约75 wt%到约40 wt%,在又一实施方案中为约60 wt%到约50 wt%,基于具体橡胶改性热塑性树脂的重量。在其它实施方案中,刚性热塑性相可以以约90 wt%到约30 wt%的量存在于本发明的组合物中,基于具体橡胶改性热塑性树脂的重量。

刚性热塑性相可以通过在存在橡胶基材的情况下进行聚合,或通过一种或多种分别合成的刚性热塑性聚合物添加到包含组合物的橡胶改性热塑性树脂中,或通过两种方法的联合来单独形成。在一

些实施方案中，分别合成的刚性热塑性聚合物包括与包含橡胶改性热塑性树脂的刚性热塑性相的结构单元基本相同的结构单元。在一些具体实施方案中，分别合成的刚性热塑性聚合物包括至少一种苯乙烯-丙烯腈共聚物或苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯共聚物。当将至少一部分分别合成的刚性热塑性聚合物添加到组合物中时，那么所述分别合成的刚性热塑性聚合物的添加量在约 5 wt% 到约 80 wt% 的范围内，基于整个组合物的重量。两种或更多种不同的橡胶基材，每种都具有不同的平均粒度，可以分别用在聚合反应中以制备刚性热塑性相，然后将产物共混在一起。在其中每个都具有不同平均粒度的初始橡胶基材的这种产物被共混在一起的示例性实施方案中，所述基材的比例可以在约 90:10 到约 10:90 的范围内，或约 80:20 到约 20:80 的范围内，或约 70:30 到约 30:70 的范围内。在一些实施方案中，具有较小粒度的初始橡胶基材在含有多于一种粒度的初始橡胶基材中为主要组分。

刚性热塑性相可以根据已知方法制造，例如本体聚合、乳液聚合、悬浮聚合或它们的组合，其中至少一部分的刚性热塑性相是通过与橡胶相中存在的不饱和位点反应化学结合，即“接枝”到橡胶相上的。接枝反应可以以间歇、连续或半连续方法完成。代表性的工序包括但不限于在美国专利 3,944,631 和 1997 年 10 月 31 日提交的美国专利申请 08/962,458 中教导的那些。橡胶相中的不饱和位点例如由衍生自接枝连接单体的橡胶结构单元中的残留不饱和位点提供。在本发明的一些实施方案中，单体接枝到具有刚性热塑性相的伴随物的橡胶基材上可以任选地在下述阶段完成，在所述阶段中，至少一个第一单体接枝到橡胶基材上，随后至少一个不同于所述第一单体的第二单体接枝到橡胶基材上。分段的单体接枝到橡胶基材上的代表性工序包括但不限于在 2003 年 12 月 30 日提交的共同转让的美国专利申请 10/748,394 中教导的那些。

在优选的实施方案中，包括本发明多层复合材料中的第二层的所述第一橡胶改性热塑性树脂是例如由 General Electric Company 以商标 GELOY[®] 制造和出售的丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)接枝共聚物，和优选的丙烯酸酯-改性丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物。ASA 聚合材料包括例如披露在美国专利 3,711,575 中的那些。丙烯腈

-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物在共同转让的美国专利 4,731,414 和 4,831,079 中被描述。在本发明的一些实施方案中,使用了丙烯酸酯-改性的 ASA, ASA 组分还包括另外的由下述单体接枝形成的丙烯酸酯作为刚性相、橡胶相或两者的一部分,所述单体选自(甲基)丙烯酸 C₁-C₁₂ 烷基酯和芳基酯。这种共聚物称作丙烯酸酯-改性的丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物或丙烯酸酯-改性的 ASA。优选的单体是用于产生 PMMA-改性的 ASA 的甲基丙烯酸甲酯。0.5-1 mm 2.5-5 所述第二层的厚度在一个实施方案中在约 0.1 mm 到约 8 mm 的范围内,在另一实施方案中在约 0.2 mm 到约 7 mm 的范围内,在另一实施方案中在约 0.5 mm 到约 6 mm 的范围内,在另一实施方案中在约 0.5 mm 到约 5 mm 的范围内。

在优选的实施方案中,包含本发明多层复合材料中的第四层的所述第二橡胶改性热塑性树脂包含 ABS 树脂或改性的 ABS 树脂,其中术语“ABS”表示包含衍生自丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的结构单元的共聚物。很多的这些共聚物是广泛地商业可得的,或可以根据任何各种已知的聚合技术来制备。由苯乙烯和丙烯腈制备传统 ABS 共聚物的典型方法见例如美国专利 3,238,275。乙烯基芳香族单体、单烯键式不饱和腈单体和使用的橡胶基材的比例取决于 ABS 树脂所需的特征。在一些实施方案中,优选 ABS 共聚物包含衍生自至少 40 重量%的乙烯基芳香族单体和单烯键式不饱和腈单体的组合,和 60 重量%或更小的橡胶基材的结构单元。更优选,ABS 共聚物包含衍生自至少 50 重量%的乙烯基芳香族单体和单烯键式不饱和腈单体的组合,和 50 重量%或更小的橡胶基材的结构单元。还包括在本发明中作为 ABS 共聚物的是通过共混具有高橡胶基材含量的 ABS 共聚物和预制成的刚性共聚物,如苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)、丙烯腈- α -甲基苯乙烯、苯乙烯共聚物或类似物制备的 ABS-型树脂。通过共混 ABS 共聚物和 ASA 制备的改性的 ABS 型树脂和降低 ABS 软化的聚合物改性剂也包括在本发明中。适宜的改性 ABS 树脂的示例性例子是包含 7-93 wt%和优选 50-80 wt%的 ABS; 0.5-30 wt%, 优选 5-20 wt%的丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯; 和 5-70 wt%, 优选 5-40 wt%的改性聚合物的那些,其中改性聚合物包括聚丙烯酸酯如 PMMA、聚碳酸酯、热塑性聚酯、聚烯烃或它们的混合物。所述第四层的厚度在一个实

实施方案中在约 0.2 mm 到约 15mm 的范围内, 在一个实施方案中在约 0.2mm 到约 10 mm 的范围内, 在另一实施方案中在约 0.4 mm 到约 8 mm 的范围内, 在另一实施方案中在约 0.5 mm 到约 6 mm 的范围内, 在另一实施方案中在约 1 mm 到约 5 mm 的范围内。

作为本发明多层复合材料的第四层存在的所述第二橡胶改性热塑性树脂可以任选地包含至少一种聚碳酸酯。适宜的聚碳酸酯包含衍生自至少一种二羟基芳烃的结构单元。在各种实施方案中, 衍生自至少一种二羟基芳烃的结构单元包含聚碳酸酯中至少约 60% 总数的衍生自任何二羟基-取代的烃的结构单元, 平衡量的衍生自任何二羟基-取代的烃的结构单元是脂肪族、脂环族或芳香基团。

在本发明的一些实施方案中, 可以使用的二羟基-取代的芳烃包括美国专利 2,991,273、2,999,835、3,028,365、3,148,172、3,153,008、3,271,367、3,271,368 和 4,217,438 中通过名称或公式(普通的或特殊的)披露的那些。在本发明的其它实施方案中, 二羟基-取代的芳烃包括二(4-羟苯基)硫化物、二(4-羟苯基)醚、二(4-羟苯基)砜、二(4-羟苯基)亚砜、1,4-二羟基苯、4,4'-氧二酚、2,2-二(4-羟苯基)六氟丙烷、4,4'-(3,3,5-三甲基环亚己基)二酚、4,4'-二(3,5-二甲基)二酚、1,1-二(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷、4,4-二(4-羟苯基)庚烷、2,4'-二羟基二苯基甲烷、二(2-羟苯基)甲烷、二(4-羟苯基)甲烷、二(4-羟基-5-硝基苯基)甲烷、二(4-羟基-2,6-二甲基-3-甲氧基苯基)甲烷、1,1-二(4-羟苯基)乙烷、1,2-二(4-羟苯基)乙烷、1,1-二(4-羟基-2-氟苯基)乙烷、2,2-二(3-苯基-4-羟苯基)丙烷、2,2-二(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-二(4-羟基-3-乙苯基)丙烷、2,2-二(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷、2,2-二(4-羟基-3,5-二甲苯基)丙烷; 3,5,3',5'-四氟-4,4'-二羟基苯基)丙烷、二(4-羟苯基)环己基甲烷、2,2-二(4-羟苯基)-1-苯基丙烷、2,4'-二羟苯基砜、二羟基萘、2,6-二羟基萘、对苯二酚、间苯二酚、C₁₋₃烷基-取代的间苯二酚、甲基间苯二酚、儿茶酚、1,4-二羟基-3-甲基苯、2,2-二(4-羟苯基)丁烷、2,2-二(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1,1-二(4-羟苯基)环己烷、4,4'-二羟基二苯基、2-(3-甲基-4-羟苯基)-2-(4-羟苯基)丙烷、2-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-(4-羟苯基)丙烷、2-(3-甲基-4-羟苯基)-2-(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷、二(3,5-二甲苯基-4-羟苯基)甲烷、1,1-二(3,5-二甲苯基-4-羟苯基)乙烷、2,2-二(3,5-二甲苯基-4-羟苯基)丙烷、2,4-二(3,5-二甲苯基-

4-羟苯基)-2-甲基丁烷、3,3-二(3,5-二甲苯基-4-羟苯基)戊烷、1,1-二(3,5-二甲苯基-4-羟苯基)环戊烷、1,1-二(3,5-二甲苯基-4-羟苯基)环己烷、二(3,5-二甲苯基-4-羟苯基)亚砷、二(3,5-二甲苯基-4-羟苯基)砷和二(3,5-二甲苯基-4-羟苯基)硫化物、3-(4-羟苯基)-1,1,3-三甲基茛-5-醇、1-(4-羟苯基)-1,3,3-三甲基茛-5-醇、2,2,2',2'-四氢-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺环二[1H-茛]-6,6'-二醇，等等。也可以使用包含至少一种任何前述二羟基-取代的芳烃的混合物。在具体实施方案中，二羟基-取代的芳烃包括双酚 A。

本发明的聚碳酸酯还包含衍生自至少一个碳酸酯前体的结构单元。对于碳酸酯前体没有特别的限制。光气或碳酸二苯酯经常被使用。对于制造适宜的聚碳酸酯的方法没有特别的限制。可以使用任何已知的方法。在一些实施方案中，可以使用界面法或熔融酯交换法。

在本发明的一个实施方案中，任选的聚碳酸酯包括至少一种均聚碳酸酯。在另一具体实施方案中，聚碳酸酯包括线性均聚碳酸酯树脂，其具有衍生自双酚 A 的结构单元。在其它实施方案中，聚碳酸酯包括至少一种第一聚碳酸酯和至少一种第二聚碳酸酯的共混物，所述第二聚碳酸酯在结构单元或分子量或上述两个参数上不同于第一聚碳酸酯。

当存在于本发明复合材料的层中时，聚碳酸酯树脂的量在一个实施方案中大于约 25 wt%，优选大于约 35 wt%，更优选大于约 40 wt%，基于层中树脂成分的重量。在另一实施方案中，存在于本发明复合材料的层中的聚碳酸酯的量在约 35 wt%到约 95 wt%的范围内，在另一实施方案中在约 40 wt%到约 85 wt%的范围内，在又一实施方案中在约 50 wt%到约 80 wt%的范围内，基于层中树脂组分的重量。

除了包含作为第四层的所述橡胶改性热塑性树脂如 ABS 树脂或它们与另外的树脂如聚碳酸酯的共混物的多层复合材料外，可以制备包含作为第四层的代替所述第二橡胶改性热塑性树脂的其它热塑性树脂的复合材料。这种等效热塑性塑料的示例性的例子包括聚酯，如聚(对苯二甲酸亚烷基二酯)、聚(萘二甲酸亚烷基二酯)、聚(对苯二甲酸乙二酯)、聚(对苯二甲酸丁二酯)、聚(对苯二甲酸丙二酯)、

聚(萘二甲酸乙二酯)、聚(萘二甲酸丁二酯)、聚(对苯二甲酸环己烷二甲醇酯)、聚(对苯二甲酸环己烷二甲醇-共-乙二酯)、聚(二羧酸 1,4-环己烷-二甲基-1,4-环己烷酯)、多芳基化合物、具有衍生自间苯二酚和异-与对苯二甲酸的混合物的结构单元的多芳基化合物、聚酯碳酸酯、具有衍生自双酚 A、碳酸和异与对苯二甲酸的混合物的结构单元的聚酯碳酸酯、具有衍生自间苯二酚、碳酸和异与对苯二甲酸的混合物的结构单元的聚酯碳酸酯、衍生自双酚 A、间苯二酚、碳酸和异与对苯二甲酸的混合物的聚酯碳酸酯；热塑性弹性体如含有软嵌段链段的聚酯，包括以商品名 HYTREL、LOMOD、PEBAX、PELPRENE 等提供的那些；和聚碳酸酯，如上文描述的那些。代表性的热塑性塑料还包括芳香族聚醚如聚芳撑醚均聚物和共聚物如包含任选地与 2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚单元结合的 2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚单元的那些。适宜的芳香族聚醚还包括聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮和聚醚砜。代表性的热塑性塑料还包括聚亚芳基硫化物和砜，如聚苯硫醚、聚苯砜、及聚苯硫醚和聚苯砜的共聚物。代表性的热塑性塑料还包括聚酰胺，如聚(己二酰己二胺)和聚(ϵ -氨基己酰胺)。代表性的热塑性塑料还包括聚烯烃均聚物和共聚物，如聚乙烯、聚丙烯、含有乙烯和丙烯中的至少一个的共聚物、聚丙烯酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、包括 SURLYN 的乙烯-丙烯酸酯共聚物、包括间同立构聚苯乙烯的聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物和苯乙烯-马来酸酐共聚物。含有至少一种任意上述热塑性材料的材料的相容共混物也是适合的。例如，可以使用任一种上述材料的冲击改性共混物，如热塑性聚烯烃(TPO)。示例性的共混物包括聚苯醚-聚苯乙烯、聚苯醚-聚酰胺、聚苯醚-聚酯、聚(对苯二甲酸丁二酯)-聚碳酸酯、聚(对苯二甲酸乙二酯)-聚碳酸酯、聚碳酸酯-聚醚酰亚胺和聚酯-聚醚酰亚胺。

本发明的多层复合材料还包括第三层，其是介于所述第二层和第四层之间的光阻层。如果该光阻层对复合材料中的相邻层显示足够的粘附力并且对可见光是基本不透明的，那么对于光阻层的特性没有特殊的限制。在上下文中，基本不透明是指至少约 90% 的由前层透射的可见光被所述层阻挡。可见光阻挡可由所述光阻层的树脂状组分和/或其中的添加剂(有时称作光阻添加剂)提供。光阻层可以任选地提供特殊视觉效果。在一个实施方案中，光阻层的颜色可以改

变以便与光阻层上方的层中的着色剂、染料或颜料的颜色一致。光阻层本身可以任选地包含视觉效果颜料以增强复合材料的整体外观。含有视觉效果添加剂的多层基本透明层还可以用在光阻层的上面。

在一些实施方案中，适宜的光阻层包含树脂状组分，该树脂成分为丙烯酸类树脂。在其它实施方案中，适宜的光阻层包含与所述第二层中存在的树脂状组分相同，尤其是与所述第一橡胶改性热塑性树脂相同的树脂状组分。在一些具体实施方案中，所述光阻层包含作为树脂状组分的 ASA。在一个具体实施方案中，光阻层包含树脂状组分和作为光阻添加剂的添加剂如碳黑、氧化铁、染料、颜料和相似材料。在其它具体实施方案中，适宜的光阻层包含橡胶改性丙烯酸类树脂。在另一具体实施方案中，适宜的橡胶改性丙烯酸类树脂包括用丙烯酸类橡胶改性的聚(甲基丙烯酸甲酯)。在另一具体实施方案中，适宜的橡胶改性丙烯酸类树脂包括用约 60% 的聚(丙烯酸丁酯)改性的聚(甲基丙烯酸甲酯)，其可从 Atofina 以 DR-101 获得。在另一具体实施方案中，适宜的橡胶改性丙烯酸类树脂包含碳黑和用约 60% 的聚(丙烯酸丁酯)改性的聚(甲基丙烯酸甲酯)或 ASA。

任选地，所述光阻层还可以是对紫外线基本不透明的。在上下文中，基本不透明是指至少约 90% 的由前层透射的紫外线被所述层阻挡。用所述光阻层的树脂状组分和/或其中的添加剂(有时称作光阻添加剂)可以提供紫外线阻挡。当存在时，所述光阻层中的紫外线阻挡添加剂的量是对保护下层免于因紫外线辐射而退化的有效量。在一些实施方案中，添加剂的量使得至少约 90%，优选至少约 95% 的由前层透射的紫外线被光阻层阻挡。在各个实施方案中，所述光阻层中任选添加剂的量在约 0.01 wt% 到约 12 wt% 的范围内，优选在约 0.1 wt% 到约 10 wt% 的范围内，更优选在约 0.5 wt% 到约 8 wt% 的范围内，基于所述第三层中树脂材料的重量。所述光阻层可以来自于所述树脂状组分中添加剂浓缩物的稀释。在一个具体实施方案中，所述光阻层可以来自于包含用约 60% 的聚(丙烯酸丁酯)改性的聚(甲基丙烯酸甲酯)中的 5 wt% 碳黑的浓缩物的稀释。任选地，所述光阻层还可以阻挡紫外线作为所述光阻层的树脂状组分和/或其中的添加剂的性能。在一个实施方案中，所述光阻层的树脂状组分还可以包含

作为添加剂的至少一种 UV 吸收剂。适宜的 UV 吸收剂化合物及其量包括上文在描述第一或外层中提到的那些。第二层还包含赋予复合材料特殊视觉效果的添加剂。第四层给予复合材料增强的熔融强度和/或增强的冲击强度。

本发明的多层复合材料还包括任选的第五层,该第五层是与第四层接触的粘结层并将多层复合材料连接到基材层上。如图 2A 所示,所述第四层在存在时处于所述光阻层和粘结层之间。光阻层和粘结层可以包含相同或不同的树脂状组分。在具体实施方案中,光阻层和粘结层是相同的。如果粘结层在第四层和基材层之间提供了足够的粘附力,那么对粘结层的特性没有特别的限制。适宜的粘结层包括但不限于橡胶改性丙烯酸类树脂。在另一具体实施方案中,适宜的橡胶改性丙烯酸类树脂包括用丙烯酸类橡胶改性的聚(甲基丙烯酸甲酯)。在具体的实施方案中,适宜的橡胶改性丙烯酸类树脂包括用约 60% 的聚(丙烯酸丁酯)改性的聚(甲基丙烯酸甲酯),其可从 Atofina 以 DR-101 获得。所述粘结层还可以任选地包含至少一种添加剂。在一些实施方案中,所述添加剂与所述光阻层中的添加剂是相同的。在具体的实施方案中,适宜的粘结层包含碳黑和用约 60% 的聚(丙烯酸丁酯)改性的聚(甲基丙烯酸甲酯)。粘结层可以来自于所述树脂状组分中添加剂的浓缩物的稀释。在一个具体实施方案中,所述粘结层可以来自于包含用约 60% 的聚(丙烯酸丁酯)改性的聚(甲基丙烯酸甲酯)中的 5 wt% 碳黑的浓缩物的稀释。当存在时,所述粘结层的厚度在一个实施方案中为约 0.05 mm 到约 2 mm,在另一实施方案中为约 0.1 mm 到约 1 mm,在另一实施方案中为约 0.1 mm 到约 0.8 mm,在另一实施方案中为约 0.2 mm 到约 0.6 mm。

通过在复合材料至少一层中存在的至少一种添加剂,本发明的多层复合材料呈现出特殊视觉效果。在一个实施方案中,添加剂存在于第一、第二或第三层中的至少一层中。在具体实施方案中,添加剂作为第一橡胶改性热塑性树脂中的组分存在于第二层中。第二层还可以包含众多单层,该众多单层在分层时提供不能由单独一层获得的特殊视觉效果。适宜的添加剂包含提供颜色、或金属闪光、金属光泽、或金属般外观效果、角度位变异构效果、珠光效果、合金效果、类石头或花岗岩外观和类似效果中的至少一种的添加剂。示

例性的添加剂包括着色剂、染料、颜料、矿物片、云母、玻璃片、纤维或球、交联聚合物颗粒如交联丙烯酸类树脂、金属片或包含至少一种上述添加剂的混合物。在一些示例性的实施方案中，存在单种特殊视觉效果添加剂，如染料或着色剂或矿物片或金属片。在其它示例性的实施方案中，存在至少两种特殊视觉效果添加剂，如至少一种染料或着色剂与矿物片或金属片中的至少一种的组合。

在具体实施方案中，适宜的添加剂包括矿物片或可以为薄片形式的金属颜料。金属颜料典型地具有约 1 到约 3500 微米的平均粒度，优选约 1 到约 500 微米，优选约 30 到约 300 微米，还更优选约 10 到约 80 微米。优选的矿物片是云母片。优选的金属颜料基于元素周期表第 4、6、8、9、10、11、13 和 14 族的金属。这些金属颜料的例子包括铝、青铜、黄铜、铬、铜、金、铁、钼、镍、锡、钛、锌等。可以使用“玉米片”型或波纹状不规则形状的平面铝片或青铜片，尽管“银元”型或圆形平面型薄片也可以用作金属颜料。也可以使用由箔制成的特殊类型的铝颜料，即闪光颜料。典型地轧成小于 0.025 mm 规格的箔典型地被切成尺寸在 0.2 到约 3 mm 的正方形、矩形或六边形，并典型地用透明的环氧树脂漆涂覆以防止箔的氧化消光。具有较大粒度的闪光颜料可以制备不连续的金属闪光辉亮部分。金青铜典型地是用于减少氧化具有少量铝的铜和锌的合金。金色的范围通过改变主合金组分的比例来产生。绿金合金典型地含有 70% 的铜，并且当铜的百分比增加时，颜色变得更红；90% 的铜产生浅金色；通过合金的可控氧化产生深金色。金青铜通常以片材形式使用，具有给予更高亮度的较粗糙品级。然而，金属片如铜必须仔细使用，这是因为它们对热、湿气和腐蚀物敏感。金属颜料可以任选地例如用松香或脂肪酸如油酸或亚油酸涂覆。任选地，金属颜料最初可以是包含载体的颗粒形式，其可以包含至少一种聚合物。以颗粒形式，金属颜料典型地代表颗粒的约 70-80%，剩余的为载体。可以使用所述颜料以便在本发明的多层复合材料中产生或增强明亮闪光以及击打和脱层成品(hammer and leafing finishes)。当金属颜料和/或矿物片存在时，它们在一个实施方案中以约 0.05 wt% 到约 7 wt% 的量使用，在另一实施方案中以约 0.3 到约 7 wt% 的量使用，基于它们所存在的层的树脂状组分的重量，优选的使用量为约 0.5 到约 5.0 wt%。适宜

的金属颜料的示例性的例子包括从 Silberline Manufacturing Co., Tamaqua, Pennsylvania 获得的具有商品名 SILVET 的那些。

第二层和第四层的橡胶改性热塑性树脂可以任选地包含除了用于产生特殊视觉效果的添加剂之外的其它本领域已知的添加剂。示例性的添加剂包括但不限于稳定剂，如颜色稳定剂、热稳定剂、光稳定剂、抗氧化剂、防紫外线剂和 UV 吸收剂；阻燃剂、防滴剂、润滑剂、流动促进剂和其它加工助剂；增塑剂、抗静电剂、脱模剂、冲击改性剂、填料和着色剂如可以是有机、无机或有机金属的染料和颜料；以及相似添加剂。其它示例性的添加剂包括但不限于硅石、硅酸盐、沸石、二氧化钛、石头粉末、玻璃纤维或球、碳纤维、碳黑、石墨、碳酸钙、滑石、锌钡白、氧化锌、硅酸锆、氧化铁、硅藻土、碳酸钙、氧化镁、氧化铬、氧化锆、氧化铝、三水合氧化铝、氢氧化镁、硫酸钡、碎石石英、粘土、煅烧粘土、滑石、高岭土、石棉、纤维素、木粉、软木、棉和合成纺织纤维、特别是增强填料如玻璃纤维、碳纤维和金属纤维。通常在本发明的第二层和第四层的橡胶改性热塑性树脂中包含一种以上的添加剂，并且在一些实施方案中包含一种以上一个类型的添加剂。在具体实施方案中，第二层或第四层的橡胶改性热塑性树脂还包含选自着色剂、染料、颜料、润滑剂、稳定剂、热稳定剂、光稳定剂、抗氧化剂、防紫外线剂、UV 吸收剂、填料和它们的混合物添加剂。

本发明的多层复合材料包含和可以用于形成有用的制品。适宜的制品包括但不限于典型地用在要求特殊视觉效果性能和/或耐候性能的应用中的那些。一些特别适宜的制品包括本发明的复合材料与基材连接的那些。在具体实施方案中，适宜的基材层包括但不限于金属、玻璃、纤维素、陶瓷、热塑性或热固性塑料。在优选的实施方案中，适宜的基材包括热塑性或热固性塑料。在一些具体实施方案中，适宜的基材用适宜的增强剂增强。一些包含本发明的多层复合材料的具体制品包括但不限于户外车辆和装置(OVAD)应用、船壳、热槽、浴盆、电动汽车车身镶板、拖拉机机罩、航海皮艇、备用轮胎罩、汽车车顶货箱、水池台阶等。

由此得到的本发明的多层复合材料和制品可以通过已知的多层复合材料加工技术来制备。可以使用的已知的多层复合材料加工技

术包括但不限于型材挤塑、片材挤塑、共挤塑、模塑、挤坯吹塑、热成型、注塑、共注塑和滚塑。本发明还期望另外的、任选的制造操作，例如但不限于模内装饰、涂料炉内烘焙、表面蚀刻、层压和/或热成型。在优选的实施方案中，由此得到的本发明的多层复合材料和/或制品通过包括至少一个热成型步骤的方法来制造。在本发明的一些实施方案中，两层或更多层可以在与残余层结合之前一起加工以便组合最终的多层复合材料。

本发明的多层复合材料可以以或不以先前热成型为所需形状的形式适当地用作纤维增强聚合物基材层上的涂层。纤维增强聚合物是由聚合基体，典型地热固性聚合基体中的纤维增强材料制成的材料。纤维增强剂的例子包括但不限于玻璃纤维。纤维增强聚合物作为树脂中喷淋的短纤维可以应用于任选地热成型的多层复合材料，或者它可以手工铺设作为应用聚合物的纤维状材料片，或通过本领域已知的任何其它方法来应用。没有进一步的详细描述，相信使用本文的描述，本领域技术人员能够利用本发明直至其最广的范围。以下实施例被包括以便在实践所要求保护的发明的过程中给本领域技术人员提供另外的指导。提供的实施例仅仅是有助于教导本申请的工作的代表。因此，这些实施例并不拟以任何方式限制如所附权利要求所限定的本发明。在某些以下实施例中，ASA 接枝共聚物包含 45 wt% 的弹性相和 55 wt% 的接枝热塑性相，所述弹性相包含衍生自丙烯酸丁酯的结构单元，所述接枝热塑性相包含衍生自 30.1% 的苯乙烯、13.7% 丙烯腈和 11.1% 的甲基丙烯酸甲酯(wt./wt./wt.，比例总计为 55)的结构单元。ABS 是从 GE Plastics 获得的 CYCOLAC 级 GX3800，其缺口伊佐德冲击强度在 23℃ 为约 433 焦耳每米，在 -30℃ 为约 299 焦耳每米，均用 ASTM D256 测量；在 23℃ 的测量冲击强度为约 51 焦耳，用 ASTM D3763 测量；根据 ASTM D3825 在 240℃ 和 100 秒⁻¹ 测量的熔融粘度为约 1400 帕；根据 ISO 1133 在 220℃ 和 10 千克测量的熔融体积速率为约 4 立方厘米每 10 分钟。在以下实施例中的层数的名称(例如第二层、第三层)是指上文给出的层的顺序。

实施例 1

制备多层复合材料，其包括 0.5 mm 厚的包含 ASA 接枝共聚物的第二层和 0.025 mm 或 0.13 mm 厚的包含橡胶改性的聚(甲基丙烯酸

甲酯)的第三或光阻层。ASA层还包含作为添加剂的4.5 phr的云母、3 phr的UV吸收剂和微量的颜料。光阻层还包含2.5 phr的碳黑。

对比例 1

制备多层复合材料,除了用2.5 phr的二氧化钛代替第三层中的碳黑外,其包括如实施例1所述的层和组分。

图3显示了实施例1和对比例1的复合材料的光透射%对波长曲线。数据显示包含含有碳黑的光阻层的实施例1的复合材料呈现出对透射的可见光优异的不透明性,而包含不含碳黑的光阻层的对比例1的复合材料呈现出对可见光的至少部分透射。较厚的光阻层比较薄的光阻层在阻挡可见光透射方面更为有效。

实施例 2

制备多层复合材料,其包括0.5 mm厚的包含ASA接枝共聚物的第二层和0.025 mm或0.13 mm厚的包含橡胶改性的聚(甲基丙烯酸甲酯)的第三或光阻层。ASA层还包含作为添加剂的8 phr的云母、3 phr的UV吸收剂和痕量的颜料。光阻层还包含2.5 phr的碳黑。

对比例 2

制备多层复合材料,除了用2.5 phr的二氧化钛代替第三层中的碳黑外,其包括如实施例2所述的层和组分。

图4显示了实施例2和对比例2的复合材料的光透射%对波长曲线。数据显示包含含有碳黑的光阻层的实施例2的复合材料呈现出对透射的可见光优异的不透明性,而包含不含碳黑的光阻层的对比例2的复合材料呈现出对可见光的至少部分透射。较厚的光阻层比较薄的光阻层在阻挡可见光透射方面更为有效。

实施例 3

制备多层复合材料,其包括包含丙烯酸类树脂的第一或外层、包含ASA接枝共聚物的第二层和包含固有可透射的聚(甲基丙烯酸甲酯)的第三或光阻层。ASA层还包含至少一种用以提供特殊视觉效果的添加剂。光阻层还包含至少一种光阻添加剂。

对比例 3

制备多层复合材料,除了在第三层中不含光阻添加剂外,其包括如实施例3所述的层和组分。实施例3和对比例3的复合材料的光透射%对波长曲线显示包含含有光阻添加剂的光阻层的实施例3的

复合材料呈现出对透射的可见光优异的不透明性，而包含不含光阻添加剂的光阻层的对比例 3 的复合材料呈现出对可见光的至少部分透射。

实施例 4

制备多层复合材料，其包括包含丙烯酸类树脂的第一或外层、包含 ASA 接枝共聚物的第二层、包含聚(甲基丙烯酸甲酯)的第三或光阻层、包含 ABS 的第四层和包含粘结层的第五层。该复合材料连接在与粘结层相邻的纤维增强聚合物基材层上。ASA 层还包含至少一种用以提供特殊视觉效果的添加剂。光阻层还包含至少一种光阻添加剂。

对比例 4

制备多层复合材料，除了不包括包含 ABS 的第四层外，其包括如实施例 4 所述的层和组分。对实施例 4 和对比例 4 的复合材料的物理性能的比较显示，与不包括包含 ABS 的第四层的对比例 4 的复合材料相比，包括包含 ABS 的第四层的实施例 4 的复合材料呈现出改进的熔融强度和冲击强度。

实施例 5

制备多层复合材料，其包括包含丙烯酸类树脂的第一或外层、包含 ASA 接枝共聚物的第二层和包含 ASA 接枝共聚物和至少一种光阻添加剂的第三或光阻层。第二层还包含至少一种用以提供特殊视觉效果的添加剂。

对比例 5

制备多层复合材料，除了在第三层中不含光阻添加剂外，其包括如实施例 5 所述的层和组分。实施例 5 和对比例 5 的复合材料的光透射 % 对波长曲线显示包含含有光阻添加剂的光阻层的实施例 5 的复合材料呈现出对透射的可见光优异的不透明性，而包含不含光阻添加剂的光阻层的对比例 5 的复合材料呈现出对可见光的至少部分透射。

实施例 6

制备多层复合材料，其包括包含丙烯酸类树脂的第一或外层、包含 ASA 接枝共聚物的第二层、包含 ASA 接枝共聚物和至少一种光阻添加剂的第三或光阻层、包含 ABS 的第四层和包含粘结层的第五

层。该复合材料连接在与粘结层相邻的纤维增强聚合物基材层上。第二层还包含至少一种用以提供特殊视觉效果的添加剂。

对比例 6

制备多层复合材料，除了不包括包含 ABS 的第四层外，其包括如实施例 4 所述的层和组分。对实施例 6 和对比例 6 的复合材料的物理性能的比较显示，与不包括包含 ABS 的第四层的对比例 6 的复合材料相比，包括包含 ABS 的第四层的实施例 6 的复合材料呈现出改进的熔融强度和冲击强度。

由于在不以任何方式背离本发明实质的情况下，可以作出各种改变和替代，因此虽然在典型的实施方案中说明和描述了本发明，但并不意味着对所示详述的限制。因此，本领域技术人员仅仅使用常规试验就可以想到本文披露的本发明进一步的改变和等同物，而且相信所有的这些改变和等同物都在如下列权利要求所限定的本发明的实质和范围内。本文引用的所有专利和专利申请引入本文作为参考。

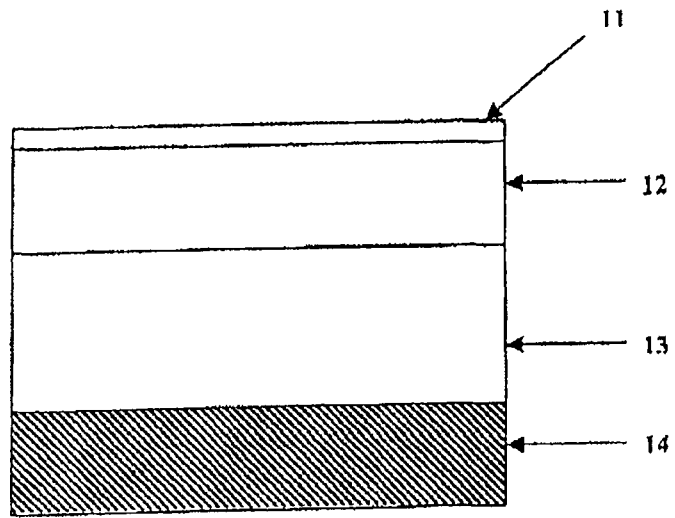


图 1

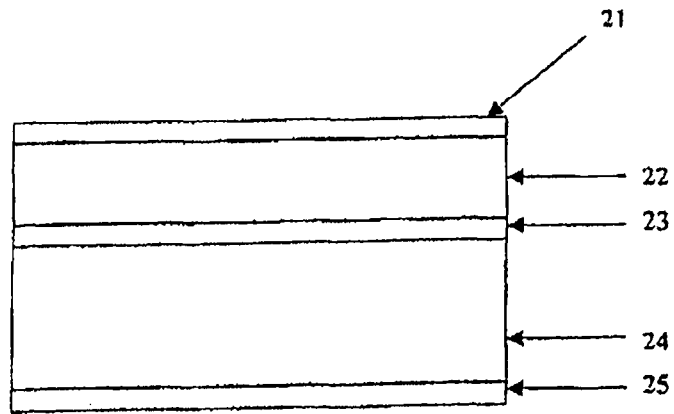


图 2A

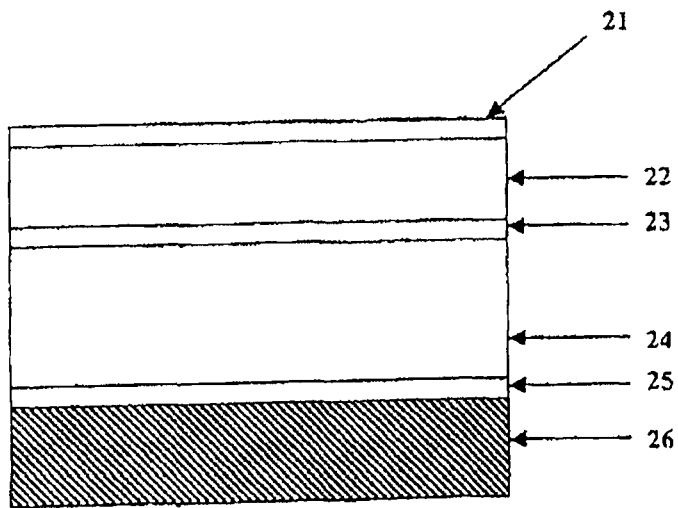


图 2B

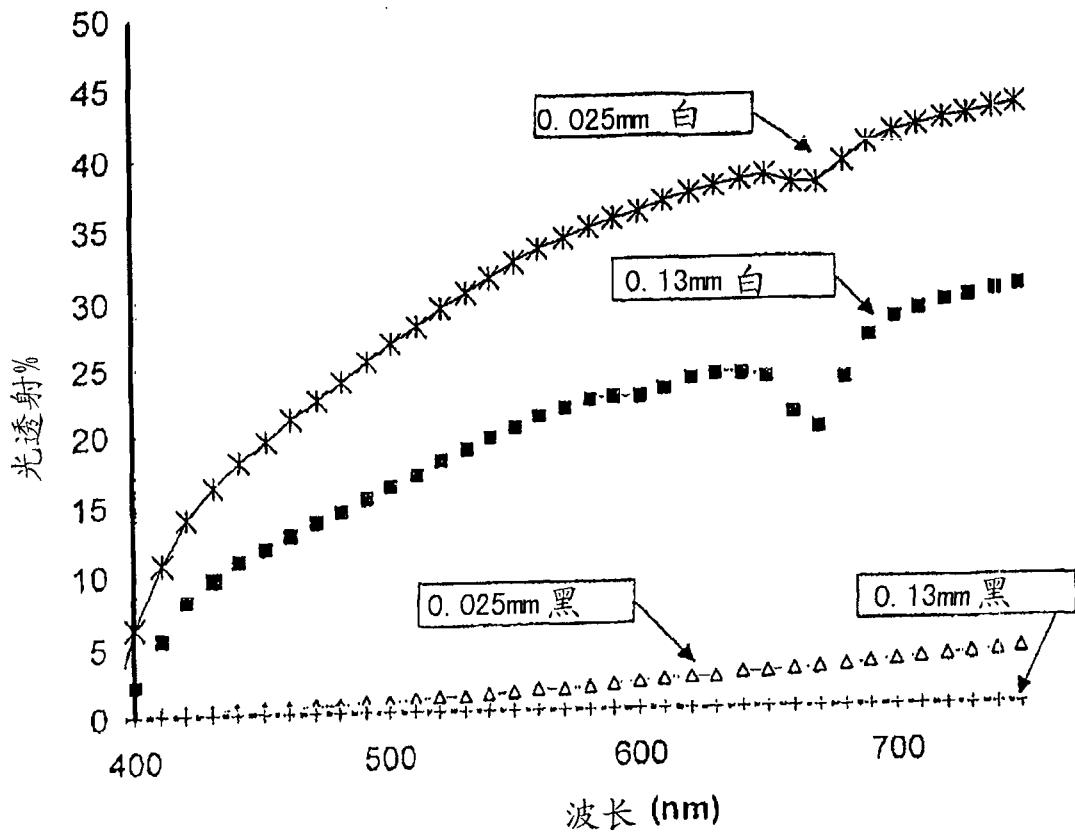


图 3

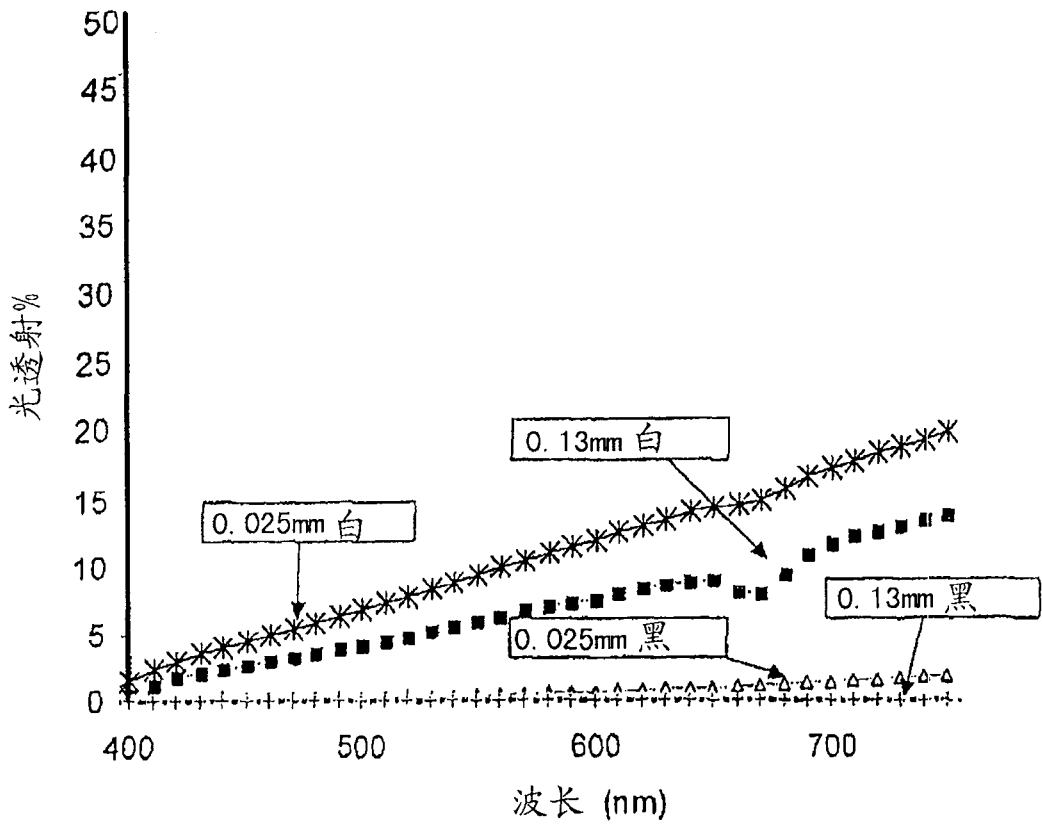


图 4