



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101137498 B

(45) 授权公告日 2012.09.05

(21) 申请号 200680007723.8

B44C 1/10(2006.01)

(22) 申请日 2006.01.10

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

004067/2005 2005.01.11 JP

US 5286528 A, 1994.02.15, 第3栏40行—第7栏40行.

US 2002045698 A1, 2002.04.18, 说明书第1-14, 58-63, 111-112 段, 表2.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.09.10

审查员 王扬

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/000821 2006.01.10

(87) PCT申请的公布数据

W02006/088572 EN 2006.08.24

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 江头宪 池田伸二

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 樊卫民 郭国清

(51) Int. Cl.

B32B 5/02(2006.01)

B44C 1/17(2006.01)

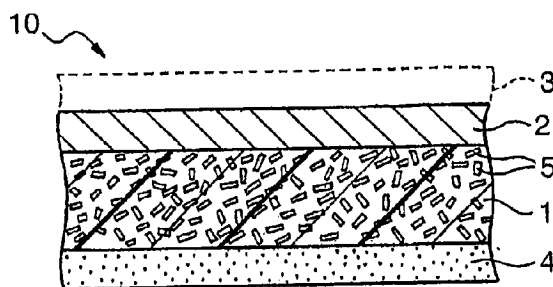
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54) 发明名称

装饰膜

(57) 摘要

本发明公开了一种装饰膜,其包括:底部元件(1)、至少部分地在底部元件表面上形成的着色层(2)、和在底部元件背面上形成的压敏粘合剂层(4),其中所述底部元件与作为填充物(5)的无机或有机的非球形细颗粒混合,所述细颗粒选自:硼酸铝、氧化锌、钛酸钾、碳、氧化铝、二氧化硅-氧化钙-氧化镁、和尼龙。



1. 一种装饰膜,包括:底部元件、至少部分地在底部元件表面上形成的着色层、和在底部元件背面上形成的压敏粘合剂层,其中所述底部元件与作为填充物的非球形细颗粒混合,所述细颗粒为:硼酸铝、钛酸钾、或其组合。

2. 如权利要求1所述的装饰膜,其中所述非球形细颗粒为纤维或须晶。

3. 如权利要求1或2所述的装饰膜,其中按底部元件的总量计,所述非球形细颗粒的混合量为2~60wt%。

4. 如权利要求1或2所述的装饰膜,其中按底部元件的总量计,所述非球形细颗粒的混合量为2~15wt%。

5. 如权利要求1或2所述的装饰膜,其中所述非球形细颗粒的平均长度为5 $\mu$ m至50 $\mu$ m。

6. 如权利要求1所述的装饰膜,其中所述底部元件包括活性聚氨酯树脂、聚酯树脂或聚烯烃树脂。

7. 如权利要求6所述的装饰膜,其中所述聚烯烃树脂为:聚丙烯、聚乙烯、热塑性烯烃、离子交联聚合物、乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物、或乙烯/醋酸乙烯酯共聚物。

8. 如权利要求1所述的装饰膜,其中所述底部元件的厚度范围为10~1,000 $\mu$ m。

9. 如权利要求1、6和8中任一项所述的装饰膜,其中所述底部元件为涂层膜。

10. 如权利要求9所述的装饰膜,其中所述涂层膜为通过如下方法形成的膜:刮刀涂布法、棒涂法、刀片涂布法、气刀涂布法、辊涂法、或流延涂布法。

11. 如权利要求10所述的装饰膜,其中所述涂层膜通过棒涂法形成。

12. 如权利要求1所述的装饰膜,其中所述着色层通过如下方法形成:印刷法、转印法、真空蒸发法、贴膜法、棒涂法、或喷涂法。

13. 如权利要求1或12所述的装饰膜,其中所述着色层的厚度范围为1~300 $\mu$ m。

14. 如权利要求1所述的装饰膜,其中所述压敏粘合剂层包括丙烯酸粘合剂。

15. 如权利要求1或14所述的装饰膜,其中所述压敏粘合剂层的厚度范围为5~300 $\mu$ m。

16. 如权利要求1所述的装饰膜,还包括在着色层上面的顶涂层。

17. 如权利要求16所述的装饰膜,其中所述顶涂层包括聚氨酯树脂。

18. 如权利要求17所述的装饰膜,其中形成所述顶涂层的聚氨酯树脂为两罐装的聚氨酯树脂。

19. 如权利要求16至18中任一项所述的装饰膜,其中所述顶涂层的厚度范围为1~300 $\mu$ m。

20. 如权利要求16所述的装饰膜,还包括载体膜。

21. 如权利要求1、2、6至8、12、14、17、18和20中任一项所述的装饰膜,其通过所述压敏粘合剂层粘着到物体或汽车铠装部件上。

22. 如权利要求1、2、6至8、12、14、17、18和20中任一项所述的装饰膜,其中所述非球形细颗粒的平均直径在0.3 $\mu$ m至1.0 $\mu$ m的范围内。

## 装饰膜

### 发明领域

[0001] 本发明涉及装饰膜。更具体地,本发明涉及可以用作例如汽车的铠装元件(armoring member)或防护元件的装饰膜。本发明的膜可以改进被其附着的表面的外观和耐候性。即使底部元件与仅少量的填充物混合时,本发明膜也能显示改进的三维曲面依从性(follow-up property)以及改进的抗划伤性。另外,本发明膜能在抗拉强度方面显示各向异性。

### 技术背景

[0002] 众所周知,用作汽车铠装元件的装饰膜具有如下层构造,其包括:作为底部元件(也称为基底)的树脂膜,通过在其表面上印刷而形成的着色层(也称为外观赋予层或者外观设计层),叠压在其上起保护作用的透明层(也称为顶涂层),和施用在底部元件背面上的压敏粘合剂层。此外,各层都由如下材料制得,该材料在常温下具有柔性,使得装饰膜本身能粘着到三维曲面,或者粘着到其他任何具有复杂形状的物体上。然而,在具有柔性的膜粘着到物体的状态下,该膜暴露于机械冲击(例如对于汽车来说,装饰膜经常被驾驶员的手、钥匙、包等划伤)。取决于各种情况,装饰膜经常被损坏。据推测,引起损坏的原因是压敏粘合剂层、着色层以及其上的透明层的存在,它们是柔软的,导致装饰膜易于变形。为了防止以上问题,可以设计使用硬塑料膜如双轴拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯膜作为底部元件,其被置于压敏粘合剂层和着色层之间。在这种情况下,所得的装饰膜显示出改进的抗划伤性,但是伴随的一个严重问题是,由于硬度增加而导致三维曲面依从性损失。

[0003] 日本待审专利申请公开(Kokai)No. 8-157746,尽管不涉及包括底部元件、着色层和压敏粘合剂层的复合装饰膜,但该申请提出了一种遮黑(blackout)用的水性涂层材料组合物,用于提高涂层膜的硬度和赋予抗划伤性。这种涂层材料组合物包括:偏氯乙烯树脂乳剂、黑色的炭黑涂层材料和硬质球形颗粒状填充物,所述填充物选自下述材料中的一种或多种:碳酸钙、硫酸钙、二氧化硅、硫酸钡和碳酸镁。但是,这个发明的改进抗划伤性的想法仅对于如下膜是有效的:源自填充物本身如碳酸钙的白色涂层膜,和几乎不受不透明性影响的黑色涂层膜,但不能应用于具有其他颜色的装饰膜或者以图形印刷所得的改进设计为特征的装饰膜。此外,对于这种涂料组合物,填充物必须具有很大的混合量,例如按 100 重量份偏氯乙烯树脂乳剂固体组分计,填充物为 35 ~ 180 重量份。

[0004] 此外,尽管这不是为了改进抗划伤性,但是已建议将底部元件和其它层与各种填充物混合,以改进强度和其他性能。例如,日本待审专利申请公开(Kokai)No. 6-25463 提出了一种用于树脂膜的防止内粘合的试剂,其有效地生产树脂膜,具有优良的防结块性和防滑性。这种防止内粘合的试剂包括平均粒度为  $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  的粒状或针状硼酸铝作为有效成分。

[0005] 此外,日本待审专利申请公开(Kokai)No. 6-220408 提出了一种粘合带或薄板,其可有效地生产具有抗静电作用的防尘垫。这种粘合带或薄板通过如下形成:在支撑元件的一个表面上施用混有导电须晶(whisker)的导电涂层材料,通过在绝缘须晶如碱金属钛酸

盐须晶、二氧化钛须晶、硼酸铝须晶或焦硼酸镁须晶的表面上形成导电膜如碳膜而得到该导电须晶,然后在该表面上施用粘着剂或粘合剂。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明人致力于研究和开发装饰膜,其可特别地用作汽车的铠装元件或防护元件,本发明人最近发明了一种装饰膜,其改善了抗划伤性和三维曲面依从性这两者,这公开于日本专利申请 No. 2004-15806 (提交于 2004 年 1 月 23 日)。这种装饰膜的特征在于:底部元件与硬质填充物的细颗粒混合,显示出改进的外观设计和耐候性,同时能满足抗划伤性和三维曲面依从性的要求。

[0008] 然而,对于这种装饰膜,硬质填充物细颗粒的混合量必须占底部元件总量的约 15wt% 至约 70wt%。因此,一直希望用少的混合量来获得相对优良的效果。当考虑使用装饰膜作为汽车的铠装元件或防护元件时,希望装饰膜在抗拉强度方面具有各向异性,即具有不同的抗拉模量,或者换句话说,根据 MD/CD 是可控的。

[0009] 因此,本发明的一个目的是提供一种改进的装饰膜,其包括典型的层型结构,即压敏粘合剂层/底部元件/着色层,并具有改进的外观设计和耐候性,即使当底部元件与减少量的填充物混合时仍具有改进的抗划伤性和改进的三维曲面依从性,此外在抗拉强度方面显示各向异性。

[0010] 此外,本发明的一个目的是提供如下装饰膜,特别是在其用作汽车的铠装元件时能够发挥作用。

[0011] 本发明人已进行了积极研究以提供如下装饰膜,即使当其与少量填充物混合时,仍然能显示出特别改进的抗划伤性,并在抗拉强度方面显示各向异性,因此发明了如下所述的改进的装饰膜。

[0012] 如下面所详细描述,本发明涉及装饰膜,其包括:底部元件、至少部分地在底部元件表面上形成的着色层、和在底部元件背面上形成的压敏粘合剂层,其中底部元件与作为填充物的无机或有机非球形细颗粒混合,所述细颗粒选自:硼酸铝、氧化锌、钛酸钾、碳、氧化铝、二氧化硅-氧化钙-氧化镁、和尼龙。

[0013] 附图简述

[0014] 图 1 是显示本发明装饰膜构造的剖视图。

[0015] 图 2a、2b 和 2c 是显示用于评估三维曲面依从性的试验方法的示意图。

[0016] 实施方案详述

[0017] 从下面的详细描述可知,本发明提供了如下装饰膜,其除了显示优良的装饰效果与耐候性以外,还能够显示良好的抗划伤性和良好的三维曲面依从性或相容性。

[0018] 特别地,根据本发明,即使装饰膜与仅少量的填充物混合,该装饰膜也可以显示改进的抗划伤性,此外在抗拉强度方面可以显示各向异性。

[0019] 此外,根据本发明,装饰膜还特别用作汽车的铠装元件,以充分发挥膜的优良性能。

[0020] 本发明的装饰膜可以在各种实施方案中实施。现在,将在优选实施方案中描述本发明的装饰膜,但应注意,不以任何方式将本发明限于仅仅如下的实施方案。

[0021] 本发明的装饰膜可以有利地用于粘着到需要装饰和设计吸引力的各种物体。此外,本发明的装饰膜具有耐候性,可以有利地用于室内或室外所用的各种移动物体,例如

船,如旅游船、游艇、汽艇等;机动车辆,如电车等;和车身,如机动车车身。特别地,装饰膜同时满足了抗划伤性和三维曲面依从性两者,并可以有利地用于粘着到各种汽车的车身或者其他部件。这里,措辞“机动车”包括:卡车、公共汽车、客车、以及摩托车、踏板车等。此外,不限于以下列举的那些物品,机动车部件包括:例如带子,如侧护带(side guard lace)、柱子等。

[0022] 图1示意性地说明了本发明装饰膜的代表性例子。装饰膜10至少包括:底部元件1、至少部分地在底部元件1的表面上形成的着色层2(在图1中,着色层2在底部元件1的整个表面上形成)、和在底部元件1的背面上形成的压敏粘合剂层4。装饰膜10通过压敏粘合剂层4粘着到汽车或者其他任何物体(未显示)上,并固定于其上。尽管装饰膜10在图中用点线表示,但是顶涂层(这里施用透明层)3可以进一步在着色层2上形成。此外,尽管没有在图中示出,在装饰膜10粘着到物体之前,压敏粘合剂层4通常由剥离纸(又称为释放衬垫)保护。

[0023] 在本发明的装饰膜10中,必要的是,底部元件1与作为填充物5的特定的无机或有机材料混合,所述无机或有机材料选自:硼酸铝、氧化锌、钛酸钾、碳、氧化铝、二氧化硅-氧化钙-氧化镁、和尼龙。还必要的是,填充物5特别地以非球形细颗粒的形式混合。根据本发明,装饰膜与非球形细颗粒形式的特定填充物混合后,该装饰膜在粘着到物体后,显示出优良的抗划伤性,即使填充物的混合量只占到底部元件总量的约15wt%或更少,如约5wt%时,也是如此。本发明还改进了装饰膜的三维曲面依从性以及抗划伤性,防止装饰膜产生各种问题,如被划伤、损坏或刺穿。

[0024] 底部元件可以由各种材料制得,从可加工性和与填充物混合的角度看,可优选和有利地通过使用各种塑性材料的膜来形成底部元件。不局限于如下所列举的那些,可优选地用作底部元件的塑料膜的例子包括由如下树脂制成的膜,所述树脂例如:活性聚氨酯树脂、聚酯树脂、聚烯烃树脂及类似树脂。膜通常以单层形式使用。但是,根据需要,膜可以由双层或多层相同树脂或不同树脂构成的层压材料或复合材料的形式使用。

[0025] 特别地,活性聚氨酯树脂(PUR)包括那些通过使含OH基团的多羟基化合物和异氰酸酯反应和固化而得的树脂,所述含OH基团的多羟基化合物例如丙烯酸类、聚酯或者聚醚,异氰酸酯例如含有NCO基团的1,6-己二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(isoborondiisocyanate, IPDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)或者亚甲基双(4-异氰酸苯酯)(MDI)、或这些异氰酸酯的聚合物,其包括buret、异氰脲酸酯、或其加合物。

[0026] 此外,对于聚酯树脂,可以使用热塑性的饱和的共聚合聚酯树脂,其具有不同的分子量和Tg,例如可以“ELITEL™”系列得自Unitica Co.,和以“VYLON™”系列得自Toyoboseki Co.。

[0027] 此外,聚烯烃树脂包括:聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、热塑性烯烃(TPO:通常是PP与橡胶组分如EPDM(乙烯/丙烯/二烯单体共聚物)的共混物)、离子交联聚合物、EAA(乙烯/丙烯酸共聚物)、EEA(乙烯/丙烯酸乙酯共聚物)和EVA(乙烯/醋酸乙烯酯共聚物)。

[0028] 上述的底部元件可以是透明的、半透明的或者不透明的,这取决于装饰膜的使用对象或者需要的装饰效果。此外,底部元件包含特定填充物的非球形细颗粒作为主要成分以改进抗划伤性,这将在下面详细描述。为了进一步改进外观和装饰性能,底部元件还可能另外包含各种染料、颜料、或者任意其它着色剂,如酞菁蓝颜料、偶氮红颜料、薄铝片或者云

母粉。还可能包含任何其它添加剂,如紫外线吸收剂。

[0029] 在实施本发明时,以非球形细颗粒形式使用的填充物为特定的有机或无机材料。对于无机材料,可以使用硼酸铝、氧化锌、钛酸钾、碳、氧化铝、或者二氧化硅-氧化钙-氧化镁。对于有机材料,仅使用尼龙(聚酰胺)。通常使用单一类型的填充物。但是,根据需要,可以组合使用两类或更多类型的填充物。

[0030] 此外,非球形的填充物可以以各种非球形颗粒的形式使用,通常排除球形和椭圆形。非球形的细颗粒典型地是具有锐角部分的细颗粒,如纤维或须晶。根据需要,非球形细颗粒可以是纤维和须晶的混合物。

[0031] 尽管根据所用填充物的类型和所需的效果,所用的非球形细颗粒可以为各种尺寸,但是通常希望平均长度在约 2 ~ 约 200  $\mu\text{m}$  的范围内。当细颗粒的长度不大于 2  $\mu\text{m}$  时,就显现不出添加非球形细颗粒形式的特定填充物的效果。另一方面,当长度超过 200  $\mu\text{m}$  时,就显现不出添加非球形细颗粒形式的特定填充物的效果,而且,当装饰膜粘着到物体时,就会有麻烦,例如底部元件表面的粗糙会损害膜表面的光滑度。更优选地,非球形细颗粒的平均长度为约 5 ~ 约 50  $\mu\text{m}$ 。此外,跟长度一样,非球形细颗粒的直径可以在很大的范围内变化,但是通常在约 0.2 ~ 约 20  $\mu\text{m}$  范围内,优选约 0.3 ~ 约 1.0  $\mu\text{m}$ 。

[0032] 在实施本发明时,通过将底部元件与仅少量的上述特定填充物的非球形细颗粒混合,抗划伤性得到显著改进,同时达到其它效果,这与现有技术中被广泛接受的技术理念相反,但是如果需要,可以按常规方式混合大量的非球形细颗粒。

[0033] 非球形细颗粒的用量通常占底部元件总量的约 2 ~ 约 60wt%,优选约 2 ~ 15wt%。当非球形细颗粒的混合量小于 2wt%时,就会产生如下麻烦,即抗划伤性不能得到改进。另一方面,当混合量大于 60wt%时,在与细颗粒混合的底部元件中就无法得到足够大的内聚力,从而难以改进抗划伤性,并且损害了将装饰膜连接到物体上所需的柔软性。更优选地,非球形细颗粒的混合量为约 5 ~ 约 15wt%。从实践的角度看,本发明的改进的抗划伤性意味着膜表面性能改进到如下程度,即甚至当粘着到物体上的装饰膜被手或者物品碰撞或刮擦时,膜表面也没有被真正划伤或者损坏。

[0034] 关于装饰膜的“抗划伤性”,可以依照日本工业标准 JIS K54008.4.2 规定的测量铅笔刮擦值的方法(手工刮擦法),以测定的铅笔刮擦值来评估它。也就是说,使用依照 JIS S6006 规定的芯硬度为 9H 至 6B 的铅笔,用 1kg 载荷以 45 度的刮擦角将装饰膜样品的表面绘制 5 次,肉眼观察膜的损坏情况。膜中有损坏的样品用 X 来表示,膜中无损坏的样品用 0 来表示。刮擦 5 次后,甚至用最高芯硬度的铅笔刮擦 3 次或更多次后,膜仍未损坏的样品(0)被视为铅笔刮擦值(鉴定标准)。

[0035] 根据本发明,尤其当非球形细颗粒的混合量为约 15wt%或者更少时,所得的装饰膜显示了惊人的改进的抗划伤性以及良好的三维曲面依从性,这是目前没有预料到的。本发明人已经发现,即使当非球形填充物的混合量增加到不少于 15wt%至高达 60wt%,抗划伤性也没有明显提高。

[0036] 尽管与填充物的非球形细颗粒混合的底部元件通常显示白的不透明外观,但是本发明的装饰膜根本不会不利地影响装饰膜所需的外观,因为它运用了如下层构造,该层构造将底部元件安置在着色层下侧,该着色层用作外观赋予层或者外观设计层。

[0037] 如上所述,本发明的装饰膜使用与填充物的非球形细颗粒混合的底部元件。底部

元件理想地是涂层膜,或者是根据涂覆法由形成底部元件的材料制得的膜。涂层膜形式的底部元件是如下制备的:在例如搅拌下,将填充物的非球形细颗粒均匀分散到形成底部元件的材料的涂覆溶液中,并通过涂覆法如刮刀涂布法(knife coating method)、棒涂法、刀片涂布法(blade coating method)、气刀涂布法、辊涂法、或者流延涂布法来施用该溶液,随后干燥。此外,可以在制备底部元件的同时或几乎同时,叠压着色层和压敏粘合剂层。

[0038] 在制备涂层膜形式的底部元件的过程中,通过例如上述的棒涂法,本发明的装饰膜在抗拉强度方面的各向异性得到了改进或受到控制。这是因为,在涂覆步骤中,在形成底部元件的材料中,非球形细颗粒被对准和取向。当根据常规方式通过喷涂法形成膜时,非球形细颗粒是以无规方式排列的,不产生在抗拉强度方面的各向异性。

[0039] 本发明人已发现,当通过上述涂覆方法制备底部元件时,通常,MD方向(加工方向)的抗拉模量比在CD方向(涂覆方向,与MD成直角的方向)的抗拉模量要大。但是,通过改变所用的非球形细颗粒的类型和混合量,当整体考虑装饰膜时,MD/CD模量差可基本调整为零,或变得相当大。从前述内容可知,希望本发明的装饰膜粘着到具有不同形状的三维曲面的物体。因此,在给定方向上具有低的抗拉模量,可能常常有利于装饰膜粘着到物体上。此外,当装饰膜以卷的形式被操作时,在MD(加工方向)上的高抗拉模量在处理时提供了几乎不伸长的优点。

[0040] 与上述填充物的非球形细颗粒混合的底部元件的可用厚度取决于装饰膜的用途,通常该厚度范围为约10~约1,000  $\mu\text{m}$ 。当底部元件的厚度不大于10  $\mu\text{m}$ 时,所混合的填充物的效果和支撑功能就不会充分显示。另一方面,当底部元件的厚度不小于1,000  $\mu\text{m}$ 时,装饰膜的整体厚度就很大,以致其外观和可加工性不可避免地劣化。更优选地,底部元件的厚度在约30~约200  $\mu\text{m}$ 的范围内。

[0041] 由底部元件支撑的着色层可以由各种材料而成,通常由粘合剂树脂、着色剂和溶剂形成。对于粘合剂树脂,可以使用例如聚氨酯树脂、聚酯树脂或者聚烯烃树脂。对于着色剂,可以使用颜料,如二氧化钛、炭黑、氧化铁、花系颜料、偶氮颜料、和酞菁颜料;染料如双偶氮染料和蒽醌染料;增白剂如薄铝片和珍珠粉;等等。对于溶剂,可以使用例如有机溶剂、水、或者水和醇的混合物。此外,根据需要,可以使用如下的一类材料或将其组合使用:颜料分散剂、光稳定剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、均化剂、消泡剂、增粘剂和抗静电剂。

[0042] 此外,形成的着色层可具有各种图案,这取决于所需的设计和装饰效果,着色层可以在底部元件的整个表面上形成,或者可以在其部分表面上形成(即不是在其整个表面上)。此外,可通过各种技术来形成着色层。例如,可以有利地使用以下技术,如印刷、转印、真空蒸发、贴膜(film sticking)或者喷涂。根据需要,可以组合使用这些技术。

[0043] 当着色层通过例如印刷形成时,就可以使用网印法如丝网高分辨率印刷、平版印刷法、凹版印刷法或者喷墨印刷法。可以使用适合印刷方法的任意印刷墨。

[0044] 所用着色层可以具有任意厚度,通常在约1~约300  $\mu\text{m}$ 的范围内。当着色层的厚度不大于1  $\mu\text{m}$ 时,外观设计就不再令人满意。另一方面,当着色层的厚度超过300  $\mu\text{m}$ 时,外观设计就不会相应地改进。更希望的是,着色层的厚度在约5~约100  $\mu\text{m}$ 的范围内。

[0045] 本发明装饰膜还可能包括在其表面上形成的透明顶涂层。顶涂层优选由聚氨酯树脂形成。这里所用的聚氨酯树脂优选是两罐装(two-can)的聚氨酯树脂。聚氨酯树脂特别是在给装饰膜赋予耐候性和抗划伤性方面是有效的。

[0046] 如同底部元件,顶涂层也可以是透明的、半透明的或者不透明的,这取决于装饰膜的使用对象。透明的顶涂层(透明层)是优选的。此外,为了改进外观或装饰性能,顶涂层还可能额外地包含各种染料、颜料或者其它着色剂,如酞菁蓝颜料、偶氮红颜料、薄铝片或者云母粉。顶涂层还可能包含其它添加剂,如紫外线吸收剂和调光剂(luster-adjusting agent)。当装饰膜及其下面的部件暴露于阳光时,紫外线吸收剂用于有效地防止它们劣坏,调光剂用于给装饰膜的表面赋予优良的光泽。

[0047] 如上所述,所用顶涂层的厚度可以变化,这取决于装饰膜的使用对象,通常该厚度优选在约 1 ~ 300  $\mu\text{m}$  的范围内。当顶涂层的厚度不大于 1  $\mu\text{m}$  时,就不能给装饰膜赋予充足的耐候性和抗划伤性。另一方面,即使顶涂层厚度超过 300  $\mu\text{m}$ ,其功能不会明显改进。更优选地,顶涂层厚度在约 5 ~ 约 100  $\mu\text{m}$  的范围内。顶涂层通常以单层形式使用,但是根据需要,可以以具有两层或更多层的多层结构形式使用。

[0048] 在本发明的装饰膜中,可以在顶涂层侧提供载体膜(carrier film),以改进对装饰膜的处理。这里使用的载体膜优选是可剥离的载体膜。载体膜通常一直覆盖顶涂层,直到装饰膜粘着到物体上为止。当装饰膜粘着后,载体膜从顶涂层上剥离并除去。载体膜还用于给顶涂层赋予优良的表面光泽。也就是说,在顶涂层被施用后但在其固化前,已调整光泽的载体膜被叠压到顶涂层的表面上,以在固化顶涂层的步骤中再产生任意的表面光泽,所述表面光泽为从高至约 90 到低至约 20 或者更小。

[0049] 不受下面所列举的那些内容限制,可以优选用于实施本发明的载体膜的例子包括 PET、PEN、聚酰亚胺(CAPTON™)和 PP。所用载体膜的厚度可根据装饰膜的用途而变化,但是通常在约 5 ~ 约 500  $\mu\text{m}$  的范围内,更优选在约 12 ~ 约 100  $\mu\text{m}$  的范围内。

[0050] 本发明的装饰膜还包括用于粘着到物体的压敏粘合剂层。该层可以任意地通过使用普常的压敏粘合剂而形成。不局限于下面所列举的那些内容,可以优选用于实施本发明的压敏粘合剂的例子包括:橡胶类的粘合剂、丙烯酸类、烯烃、聚酯和聚氨酯。丙烯酸粘合剂特别优选用于形成压敏粘合剂层。

[0051] 所用压敏粘合剂层可以具有任意厚度,通常优选在约 5 ~ 约 300  $\mu\text{m}$  的范围内。当压敏粘合剂层的厚度不大于 5  $\mu\text{m}$  时,可能得不到所需的粘合力。另一方面,即使厚度超过 300  $\mu\text{m}$ ,也不能希望得到更加改善的粘合力。更优选地,压敏粘合剂层的厚度在约 20 ~ 约 100  $\mu\text{m}$  的范围内。

[0052] 为了进一步改进外观和性能,本发明的装饰膜还可能具有任意的额外层。而且,可以任意选择用于布置额外层的位置。对于合适的额外层,可以例举用于将各层连结在一起的粘合剂层、用于涂色的底部材料层、和用于给膜整体赋予刚度的底层。

[0053] 本发明的装饰膜可以通过各种通常用于形成膜的方法来制得。优选的制备方法如下:通过同时或几乎同时模制例如底部元件、着色层和根据需要加入的顶涂层和载体膜,从而产生纵向膜片。在压敏粘合剂层和剥离纸叠压在底部元件的背面上后,这样的纵向膜可以以其本身的形式进行保存,或者以卷的形式被卷绕保存。当以卷的形式卷绕时,本发明的装饰膜显示出显著的效果,因为它几乎不伸长。

[0054] 对于剥离纸,可以使用剥离纸、隔离纸或者释放纸,其通常以它们本身的形式用于粘合带或者被改进。例如,用硅氧烷化合物施用的纸可被有利地使用。

[0055] 本发明的装饰膜通过压敏粘合剂层粘着到预定物体上,例如粘着到物体和汽车的

铠装部件上。例如,参照汽车的铠装部件,希望铠装部件特别地由烯烃树脂如聚丙烯树脂制成。除了有利地吸收震动以外,上述树脂还可以有利地被模制和机械加工。当然,根据需要,本发明的装饰膜可以粘着到由除烯烃树脂以外的材料制成的铠装部件。即使物体具有三维曲面,本发明的装饰膜也可以很容易地紧密附着,没有任何麻烦。

[0056] 根据本发明,还提供了一种装饰制品,其包括:物体或汽车的铠装部件、和本发明的装饰膜,该装饰膜粘着到物体或者铠装部件的暴露表面(即,当该铠装部件安装在汽车上时所暴露的表面,其上粘着有装饰膜)。

## 实施例

[0057] 将参照实施例和比较例进一步详细描述本发明。但是,注意不以任何方式将本发明仅仅限于下面的实施例。

[0058] 所用材料的描述:

[0059] 使用下面的材料来制造装饰膜。

| [0060] | 产品名称              | 来源                           | 详细资料                                                                      |
|--------|-------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| [0061] | Pluxcel L212A1    | Dycel Kagaku Kogyo Co.       | 己内酯多元醇                                                                    |
| [0062] | Desmodule Z4470   | Sumitomo-Bayer Urethane Co.  | IPDI 三聚体                                                                  |
| [0063] | Alborex YS4       | Shikoku Kasei Co.            | 硼酸铝须晶 (9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
| [0064] | Panatetra WZ-0501 | Matsushita Amrack Co.        | 氧化锌须晶 (ZnO)                                                               |
| [0065] | Tismo N           | Ohtsuka Kagaku Co.           | 钛酸钾须晶 (K <sub>2</sub> O, 6TiO <sub>2</sub> )                              |
| [0066] | K6371M            | Mitsubishi Kagaku Sanshi Co. | 碳纤维(具有上浆剂)                                                                |
| [0067] | K223QM            | Mitsubishi Kagaku Sanshi Co. | 碳纤维(具有上浆剂)                                                                |
| [0068] | RG Myldo          | Ineos Chemical Co.           | 氧化铝纤维 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                                   |
| [0069] | SM90-SAZ-T40      | Shin-Nikka Thermal Co.       | 二氧化硅-氧化钙-氧化镁                                                              |
| [0070] | Nylon 短纤维         | Toray Co.                    | 纤维                                                                        |
| [0071] | T60#50            | Toray Co.                    | PET 膜                                                                     |
| [0072] | 碳酸钙 SSB 红         | Siraishi Calcium Co.         | 球形细颗粒(平均直径: 2.3 μm)                                                       |

[0073] 实施例 1

[0074] 为了制备含非球形填充物的底部元件,制备了下述的活性聚氨酯涂覆溶液,其具有如表 1 所述的混合比。

[0075] 活性聚氨酯涂覆溶液:

|        |                                                         |         |
|--------|---------------------------------------------------------|---------|
| [0076] | Pluxcel L212A1 (Dycel Kagaku Kogyo Co., 己内酯多元醇)         | 29wt%   |
| [0077] | Desmodule Z4470 (Sumitomo-Bayer Urethane Co., IPDI 三聚体) | 16.3wt% |
| [0078] | Alborex YS4 (Shikoku Kasei Co., 硼酸铝须晶)                  | 2wt%    |
| [0079] | 丁酮                                                      | 0.5wt%  |
| [0080] | DBTDL (二月桂酸二丁锡)                                         | 0.02wt% |
| [0081] | 制备双轴拉伸的聚丙烯膜,其厚度为约 100 μm,通过使用刮棒涂布机将上面制备                 |         |

的活性聚氨酯涂覆溶液施用到该聚丙烯膜的一个表面上,并将该膜在热风炉内于 80℃下加热干燥,以通过反应固化。得到底部元件(膜),厚度为约 150 μm。接着,依次将厚约 25 μm 的着色层和厚约 50 μm 的透明层叠压到所得的底部元件上。根据上述制备底部元件的方法,使用具有如下组成的涂覆溶液来形成着色层和透明层。

[0082] 得到包括底部元件、着色层和透明层的 3 层复合膜。

[0083] 着色层用的涂覆溶液:

[0084] TX-6013(Nihon Yushi BASF Coatings Co., 聚氨酯涂覆材料,金属银色)  
100wt%

[0085] Desmodule Z4470(Sumitomo-Bayer Urethane Co., IPDI 三聚体)  
10wt%

[0086] 透明层用的涂覆溶液:

[0087] TONE 0201(Union Carbide Co., 己内酯多元醇)  
54wt%

[0088] UA-702(Mitsui-Takeda Chemical Co., 丙烯酸多元醇)  
9wt%

[0089] Desmodule Z4470(Sumitomo-Bayer Urethane Co., IPDI 三聚体)  
78wt%

[0090] 乙 酸 正 丁 酯  
3wt%

[0091] D B T D L ( 二 月 桂 酸 二 丁 锡 )  
0.03wt%

[0092] 在如上述制备 3 层复合膜后,将具有以下组成的压敏粘合剂溶液施用到分开制备的双轴拉伸的厚约 120 μm 的 PET 衬垫(经硅氧烷释放处理)上,并干燥。

[0093] 压敏粘合剂溶液:

[0094] SK dyne 1310(Sokenkagakusha Co., 丙烯酸粘着剂)  
100wt%

[0095] Colodate L45(Nihon Polyurethane Co., 多异氰酸酯固化剂)  
1.5wt%

[0096] 以如下方式将上面的 3 层复合膜叠压到所得的厚约 35 μm 的光敏粘合剂层上,该方式使得 3 层复合膜的底部元件的背面紧密附着到压敏粘合剂层上。得到具有衬垫的 4 层复合膜(装饰膜)。

[0097] 实施例 2 至 26

[0098] 如实施例 1 所述制备活性聚氨酯涂覆溶液,除了改变其中的非球形填充物和混合比(wt%),如下表 1 所述。此后,根据上面实施例 1 中所述的方法制备包括底部元件、着色层和透明层的 3 层复合膜,根据实施例 1 中所述的方法来制备具有衬垫的 4 层复合膜(装饰膜)。

[0099] 比较例 1

[0100] 按照与实施例 1 中所述相同的方式制备活性聚氨酯涂覆溶液,但是不与非球形填充物混合,如下表 1 所述,以进行比较。接着,根据实施例 1 中所述的方法来制备包括底部

元件、着色层和透明层的 3 层复合膜,并制备具有衬垫的 4 层复合膜(装饰膜)。

[0101] 比较例 2

[0102] 按照与实施例 1 中所述相同的方式制备活性聚氨酯涂覆溶液,但是将 Alborex YS4(Shikoku Kasei Co., 硼酸铝须晶)的混合量从 2wt% 改变为 1wt%, 该 Alborex YS4 为非球形填充物,如下表 1 所述,以进行比较。接着,根据实施例 1 中所述的方法来制备包括底部元件、着色层和透明层的 3 层复合膜,并制备具有衬垫的 4 层复合膜(装饰膜)。

[0103] 比较例 3

[0104] 按照与实施例 1 中所述相同的方式制备活性聚氨酯涂覆溶液,但是使用 Tismo N(Ohtsuka Kagaku Co., 钛酸钾须晶)代替 Alborex YS4(Shikoku Kasei Co., 硼酸铝须晶)作为非球形填充物,并将非球形填充物的混合量从 2wt% 改变为 1wt%, 如下表 1 所述,以进行比较。接着,根据实施例 1 中所述的方法来制备包括底部元件、着色层和透明层的 3 层复合膜,并制备具有衬垫的 4 层复合膜(装饰膜)。

[0105] 比较例 4

[0106] 重复上面实施例 1 中所述的方法。但是,在这个例子中,没有使用从活性聚氨酯涂覆溶液制备含非球形填充物的底部元件的步骤,相反,使用双轴拉伸的厚约 50  $\mu\text{m}$  的 PET 膜, T60#50(Toray) 作为底部元件,以进行比较。通过在着色层侧进行电晕放电来处理底部元件。接着,根据实施例 1 中所述的方法来制备包括底部元件、着色层和透明层的 3 层复合膜,并制备具有衬垫的 4 层复合膜(装饰膜)。

[0107] 比较例 5 和 6

[0108] 按照与实施例 1 中所述相同的方式制备活性聚氨酯涂覆溶液,但是使用作为球形填充物的碳酸钙 SSB 红(Shiroishi Calcium Co., 平均粒度为 2.3  $\mu\text{m}$ ) 来代替作为非球形填充物使用的 Alborex YS4(Shikoku Kasei Co., 硼酸铝须晶),并将球形填充物的混合量从 2wt% 分别改变为 10wt% (比较例 5) 和 15wt% (比较例 6)。接着,根据实施例 1 中所述的方法来制备包括底部元件、着色层和透明层的 3 层复合膜,并制备具有衬垫的 4 层复合膜(装饰膜)。

[0109] 试验例 1

[0110] 根据下面的程序,对实施例 1 至 26 和比较例 1 至 6 中所制备的总共 32 类装饰膜评估抗划伤性和三维曲面依从性。

[0111] 抗划伤性评估

[0112] 按照 JISK 54008.4.2 规定的测量铅笔刮擦值的方法(手工刮擦法)来测定铅笔刮擦值,以评估“抗划伤性”。

[0113] 在将 PET 衬垫从装饰膜(具有衬垫的 4 层复合膜)上剥离开以后,将底部元件侧上的装饰膜按压附着到具有平整表面的铝板(9cm $\times$ 9cm)上。接着,将所得的具有膜的铝板在常温和普通湿度(约 25 $^{\circ}\text{C}$ , 约 65% RH)下静置 48 小时,以制备样品。

[0114] 铅笔刮擦值的测定(手工刮擦法):

[0115] 用根据 JIS S6006 规定的芯硬度为 9H 至 6B 的铅笔来刮擦装饰膜样品的表面。铅笔载荷为 1kg,刮擦角为 45 度。改变铅笔的芯硬度,将各个装饰膜的表面测定 5 次,肉眼观察膜的损坏情况。膜中有损坏的样品用 X 表示,膜中无损坏的样品用 0 表示。在刮擦 5 次后,甚至在用最高芯硬度刮擦 3 次或更多次数后,膜仍未损坏的样品(0)被认为是铅笔刮擦

值（鉴定标准）。评估结果示于下表 1 中。

[0116] 三维曲面依从性评估

[0117] 待粘附的物体：

[0118] 如图 2(A) 所示，制备涂覆板 20，其具有半球形凹陷部分 21，直径 d 为约 5mm，深度 p 为约 4mm。涂覆板 20 由钢制成，其表面用三聚氰胺树脂涂覆材料静电涂覆。

[0119] 试验方法：

[0120] 将实施例 1 至 26 和比较例 1 至 6 中制备的装饰膜（具有衬垫的 4 层复合膜）切割为试验小片，尺寸为 25mm×70mm。将 PET 衬垫从试验小片上剥离下来。此后，将各个试验小片粘着到在涂覆板 20 的水平表面上，底部元件在下侧，如图 2(B) 所示。接着，如图 2(C) 所示，将试验小片 10 推挤到涂覆板 20 的凹陷部分 21 上，以使其配合凹陷部分 21 的曲面。

[0121] 在粘着试验小片时，当试验小片能紧密粘附和粘着到凹陷部分 21 的曲面上而没有产生麻烦如导致装饰膜有切口或裂缝时，就用 0 表示这些试验小片，当由于在粘着操作中发生折皱，试验小片不能紧密粘附和粘着到凹陷部分 21 的曲面上时，就用 x 表示这些试验小片。评估结果描述于下表 1 中。

[0122] 表 1

[0123]

| 实施例<br>编号 | 填充物                                |                        | 底部元件              | 所含的填充<br>物量(wt%) | 铅笔刮擦值<br>(芯硬度) | 三维曲面<br>依从性 |
|-----------|------------------------------------|------------------------|-------------------|------------------|----------------|-------------|
|           | 类型                                 | 直径× 长度                 |                   |                  |                |             |
| 比较例 1     | 未包含                                |                        | Pluxcel<br>L212AL | 0                | 4B             | O           |
| 比较例 2     | 硼酸铝须晶：<br>Alborex YS4              | 0.5-1.0 × 10-<br>30 μm | Pluxcel<br>L212AL | 1                | 4B             | O           |
| 实施例 1     |                                    |                        |                   | 2                | 3B             | O           |
| 实施例 2     |                                    |                        |                   | 3                | 3B             | O           |
| 实施例 3     |                                    |                        |                   | 4                | 2B             | O           |
| 实施例 4     |                                    |                        |                   | 5                | 2B             | O           |
| 实施例 5     |                                    |                        |                   | 9                | B              | O           |
| 实施例 6     |                                    |                        |                   | 16.5             | B              | O           |
| 实施例 7     |                                    |                        |                   | 30               | F              | O           |
| 实施例 8     |                                    |                        |                   | 40               | F              | O           |
| 实施例 9     |                                    |                        |                   | 50               | F              | O           |
| 实施例 10    |                                    |                        |                   | 60               | F              | O           |
| 实施例 11    | 氧化锌须晶：<br>Panatetra<br>WZ-0501     | 0.2-3.0 × 2-<br>50 μm  | Pluxcel<br>L212AL | 9.0              | 3B             | O           |
| 比较例 3     | 钛酸钾须晶：<br>Tismo N                  | 0.3-0.6 × 10-<br>20 μm | Pluxcel<br>L212AL | 1                | 4B             | O           |
| 实施例 12    |                                    |                        |                   | 2                | 2B             | O           |
| 实施例 13    |                                    |                        |                   | 3                | B              | O           |
| 实施例 14    |                                    |                        |                   | 4                | B              | O           |
| 实施例 15    |                                    |                        |                   | 5                | B              | O           |
| 实施例 16    |                                    |                        |                   | 9                | B              | O           |
| 实施例 17    |                                    |                        |                   | 16.5             | B              | O           |
| 实施例 18    |                                    |                        |                   | 30               | F              | O           |
| 实施例 19    |                                    |                        |                   | 40               | F              | O           |
| 实施例 20    |                                    |                        |                   | 50               | H              | O           |
| 实施例 21    |                                    |                        |                   | 60               | H              | O           |
| 实施例 22    | 碳纤维：<br>K6371M<br>(具有上浆剂)          | 10 × 50 μm             | Pluxcel<br>L212AL | 12.5             | B              | O           |
| 实施例 23    | 碳纤维：<br>K223QM<br>(具有上浆剂)          | 10 × 50 μm             | Pluxcel<br>L212AL | 12.5             | HB             | O           |
| 实施例 24    | 氧化铝纤维：<br>RG Myldo                 | 3.0 - 3.5 μm<br>(直径)   | Pluxcel<br>L212AL | 12.5             | B              | O           |
| 实施例 25    | SM90-SAZ-T40<br>(二氧化硅-氧化<br>钙-氧化镁) | 3.9 × 118 μm           | Pluxcel<br>L212AL | 12.5             | B              | O           |
| 实施例 26    | 尼龙短纤维                              | 11 × 100 - 200<br>μm   | Pluxcel<br>L212AL | 12.5             | B              | O           |
| 比较例 4     | -                                  |                        | PET 膜<br>(T60#50) | 0                | B              | X           |
| 比较例 5     | 碳酸钙 SSB 红                          | 平均粒径                   | Pluxcel           | 10               | 4B             | O           |
| 比较例 6     |                                    | 2.3 μm                 | L212AL            | 15               | 3B             | O           |

[0124] 关于抗划伤性：

[0125] 从上表 1 中的评估结果可知，与常规技术相比，当根据本发明将底部元件与非球

形细填充物颗粒混合时,抗划伤性可显著提高。此外,与当底部元件与球形细填充物颗粒混合时相比,尽管只有很少的混合量,抗划伤性也可达到相当满意的程度。随着非球形细填充物颗粒的混合量增加,可进一步提高抗划伤性。

[0126] 关于三维曲面依从性:

[0127] 从上表 1 中的评估结果可知,与常规技术相比,当根据本发明将底部元件与非球形细填充物颗粒混合时,三维曲面依从性可显著提高。此外,与当底部元件与球形细填充物颗粒混合时相比,尽管只有很少的混合量,三维曲面依从性也可达到相当满意的程度。

[0128] 试验例 2

[0129] 根据下面描述的程序,对实施例 1、2、4、7、9、10、12、15、18、20 和 22 ~ 26 与比较例 1 和 2 中所制备的总共 17 类装饰膜测定其抗拉模量值,并进行评估。

[0130] 将装饰膜切割为 10mm×10mm 的试验小片。从试验小片上剥离 PET 衬垫。此后,将各个试验小片安置到拉力试验机(商品名:TensilonUCT-100,由 Orientech Co. 制造)的拉伸夹具上,以 200mm/min 的速度拖拉。在连续拖拉时,测定在试验小片被拉伸 50% 时的拉伸应力(抗拉模量值)。将其中活性聚氨酯涂覆溶液被施用到装饰膜上的方向视为 MD,与其成直角的方向视为 CD,在相应方向上测定抗拉模量值。得到如下表 2 所述的测定结果。

[0131] 表 2

| 实施例编号  | 50%拉伸时的模量(N) |       |
|--------|--------------|-------|
|        | MD 方向        | CD 方向 |
| 比较例 1  | 11.6         | 11.1  |
| 比较例 2  | 11.7         | 11.5  |
| 实施例 1  | 12.3         | 11.9  |
| 实施例 2  | 12.5         | 12.1  |
| 实施例 4  | 13.1         | 12.4  |
| 实施例 7  | 20.8         | 14.3  |
| 实施例 9  | 22.8         | 15    |
| 实施例 10 | 27.3         | 16.6  |
| 实施例 12 | 12.9         | 12.4  |
| 实施例 15 | 14.7         | 12.6  |
| 实施例 18 | 30.7         | 20.3  |
| 实施例 20 | 34.3         | 20.3  |
| 实施例 22 | 15.2         | 14.2  |
| 实施例 23 | 22.2         | 15.1  |
| 实施例 24 | 14.6         | 13.6  |
| 实施例 25 | 20.1         | 14.6  |
| 实施例 26 | 34.3         | 20.3  |

[0132] 从上表 2 中的测定结果可知,当根据本发明将底部元件与非球形的细填充物颗粒混合时,通过改变填充物的类型及其混合量,有可能给所得的装饰膜赋予在抗拉强度方面的各向异性,并自由地控制 MD 和 CD 上的抗拉强度。

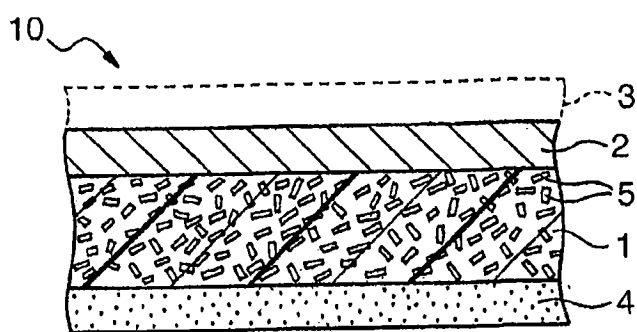


图 1

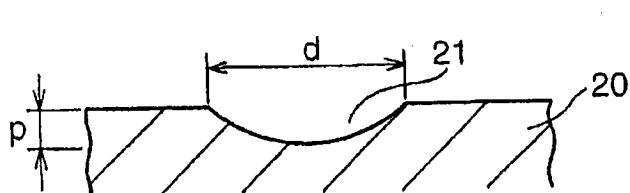


图 2a

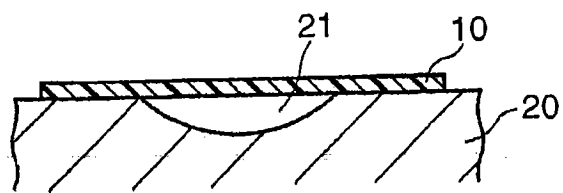


图 2b

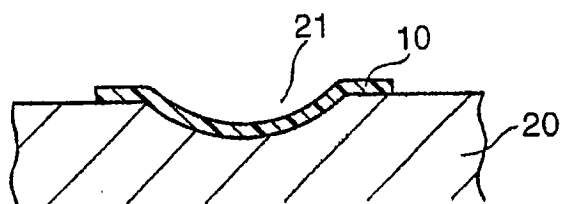


图 2c