(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103717396 B
(45)授权公告日 2016.05.04

(21)申请号 201280038369.0

(22)申请日 2012.07.31

(30)优先权数据
61/514,323 2011.08.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.01.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/048934 2012.07.31

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/019772 EN 2013.02.07

(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 罗纳德·S·斯蒂尔曼
约翰·A·尼尔森 基思·R·莱昂
凯瑟琳·A·丹尼森

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
代理人 丁业平 金小芳

(51)Int.Cl.
*B32B 27/08*(2006.01)
*B32B 27/18*(2006.01)
*C08J 7/04*(2006.01)

(56)对比文件
US 2003039851 A1,2003.02.27,
US 2004227995 A1,2004.11.18,
CN 1175289 A,1998.03.04,
CN 100439097 C,2008.12.03,
WO 2011008226 A1,2011.01.20,

审查员 楚大顺

权利要求书1页 说明书18页

(54)发明名称

# 图形制品

(57)摘要

本专利申请涉及可用作图形膜的制品。具体地讲，本专利申请涉及一种多层膜，所述多层膜的至少一个层包含聚合物共混物，所述聚合物共混物包含热塑性聚氨酯和纤维素酯。在一些实例中，所述多层膜的第二层包含热塑性聚氨酯和所述纤维素酯。在一些实例中，所述多层膜的第二层包含与所述聚合物共混物不同的材料。

CN 103717396 B

1. 一种能作为图形膜使用的多层膜，所述多层膜的至少一个层包含聚合物共混物，所述聚合物共混物包含热塑性聚氨酯和纤维素酯，其中，基于所述热塑性聚氨酯和所述纤维素酯的总重量，所述热塑性聚氨酯以大于 10 重量％至最高 90 重量％的量存在于所述共混物中。

2. 根据权利要求 1 所述的多层膜，其中所述多层膜的第二层包含热塑性聚氨酯和所述纤维素酯。

3. 根据权利要求 1 所述的多层膜，其中所述多层膜的第二层包含与所述聚合物共混物不同的材料。

4. 根据权利要求 1 所述的多层膜，在所述多层膜的至少一个层中包含颜料。

5. 根据权利要求 1 所述的多层膜，在所述多层膜的一个主表面上包含印刷受体层。

6. 根据权利要求 1 所述的多层膜，其中所述纤维素酯为醋酸丁酸纤维素。

7. 根据权利要求 1 所述的多层膜，其中所述纤维素酯为醋酸丙酸纤维素。

8. 根据权利要求 1 所述的多层膜，其中所述聚合物共混物还包含聚酯。

9. 根据权利要求 1 所述的多层膜，其中所述聚合物共混物还包含苯乙烯共聚物。

10. 根据权利要求 9 所述的多层膜，其中所述苯乙烯共聚物为苯乙烯丙烯腈共聚物。

11. 根据权利要求 1 所述的多层膜，其中所述聚合物共混物还包含增塑剂。

12. 根据权利要求 1 所述的多层膜，其中所述聚合物共混物还包含聚（甲基）丙烯酸酯。

13. 根据权利要求 1 所述的多层膜，其中所述多层膜通过热熔融加工制备而成。

14. 根据权利要求 1 所述的多层膜，包含与所述多层膜相邻的粘合剂层。

15. 根据权利要求 1 所述的多层膜，包含与所述多层膜的至少一个表面相邻的油墨层。

16. 根据权利要求 1 所述的多层膜，其中所述多层膜的第二层为透光的。

# 图形制品

## 技术领域

[0001]　本发明涉及膜制品、其制备方法及其作为图形膜的用途。

## 背景技术

[0002]　图形膜例如用于将例如图像、图形、文本和／或信息的设计涂覆到诸如窗户、建筑物、路面或车辆(例如，汽车、货车、公共汽车、卡车、有轨电车等)等，以用于例如广告或装饰性目的。所述表面中的许多(例如汽车)是不规则和／或不平的。

[0003]　对于图形膜而言，希望具有适应基底表面上的曲面、凹陷或凸起的膜，以使得该膜可以围绕曲面或凸起进行拉伸或者可以向下压到凹陷中而不会使膜破裂或脱层。这种特性通常称为适形能力。还希望施加后膜不会从基底表面剥离或释放(即起泡)。图形膜也可以为可成像的(即能够接纳印刷品和／或图形)并且在户外应用时具有良好的耐候性。

[0004]　聚氯乙烯(PVC)膜通常广泛用于图形膜在内的各种应用中。PVC具有许多对此类应用有利、并且易于使用现有的印刷技术印刷的特性，如压电式喷墨。例如，PVC图形膜对存在于基底(如车辆)外部上的不同形貌是适形的。然而，在一些情况下，出于环境原因，含卤素塑料的涂覆可能是不可取的。

[0005]　聚烯烃膜及其相应的作为图形膜的用途是有利的之处在于它们通常不含卤素。然而，聚烯烃膜难以成像，因此可能需要涂覆额外的图像接受层，例如油墨接受层、调色剂接受层、底漆层等。

## 发明内容

[0006]　本专利申请涉及可用作图形膜的制品。具体地讲，本发明涉及多层膜，该多层膜的至少一个层包括包含热塑性聚氨酯和纤维素酯的聚合物共混物。在一些实施例中，多层膜的第二层包含热塑性聚氨酯和纤维素酯。在一些实施例中，多层膜的第二层包含与聚合物共混物不同的材料。

[0007]　颜料可位于多层膜的至少一个层中。

[0008]　在一些实施例中，多层膜包含与多层膜相邻的粘合剂层。粘合剂层可能是结构化的粘合剂层。在一些实施例中，多层膜包含与多层膜的至少一个表面相邻的油墨层。在一些实施例中，多层膜包含位于多层膜的一个主表面上的印刷受体层。在一些实施例中，多层膜包含这些特性的任意组合。

[0009]　在一些实施例中，纤维素酯为醋酸丁酸纤维素。在其他实施例中，纤维素酯为醋酸丙酸纤维素。

[0010]　该膜层可另外包含聚酯、苯乙烯共聚物(例如苯乙烯丙烯腈共聚物)、增塑剂、聚(甲基)烯酸酯或所有这些材料。在一些实施例中，该膜层为可热熔融加工的。

[0011]　在一些实施例中，多层膜的第二层为透光的。

## 具体实施方式

[0012] 本发明的制品包括多层膜。

[0013] 根据本发明的膜包含聚合物共混物。该共混物包含热塑性聚氨酯和纤维素酯。该纤维素酯可以为例如醋酸丁酸纤维素或醋酸丙酸纤维素。一般来讲,该膜为可热熔融加工的。可以另外将其他材料混合到聚合物共混物中。例如,可将聚(甲基)丙烯酸酯添加到该聚合物共混物中。

[0014] 将热塑性聚氨酯材料与纤维素酯混合。该热塑性聚氨酯可以为脂肪族或芳香族。可用的热塑性聚氨酯包括例如以下列商品名销售的那些:ESTANE,例如ESTANE58213、ESTANE58277、ESTANE ALR CL87A TPU和ESTANE ALR E60D TPU,得自俄亥俄州克利夫兰市的路博润先进材料有限公司(Lubrizol Advanced Materials,Inc.,Cleveland,Ohio);KRYSTALGRAN PN3429-218和KRYSTALGRAN PN03-217,得自得克萨斯州伍德兰兹的亨斯迈聚氨酯公司(Huntsman Polyurethanes,The Woodlands,Texas)(亨斯迈国际有限公司的一个国际业务部门);以及TEXIN3044和TEXIN3075,得自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation,Pittsburgh,Pennsylvania)。

[0015] 聚氨酯和纤维素酯材料的混合的步骤通过任何形成聚合物的合适混合物的方法完成。在一些实施例中,该混合物为多相体系。该聚合物可以用若干方法混合。具体地讲,该聚合物可通过熔融共混或溶剂共混来混合。熔融共混的例子包括单螺杆挤出、双螺杆挤出或密炼机(如以商品名BANBURY销售的那些)。在溶剂共混中,共混物中的聚合物应基本上可溶于所用的溶剂。

[0016] 热塑性聚氨酯可按大于10重量%,在一些实施例中大于40重量%的量存在于共混物中。在一些实施例中,热塑性氨基甲酸乙酯以最高至60重量%,在一些实施例中最高至90重量%的量存在。热塑性聚氨酯的重量百分比基于聚氨酯和纤维素酯的总重量计。共混比通常通过膜所需的特性的优先次序确定。共混物及其特性的具体例子可见于本文的实例部分。

[0017] 共混物中可以包括添加剂以调整包含该共混物的所得膜的特性。例如,添加剂可以改进印刷性能、提高耐久性、改进环境稳定性、调整机械性能、改变外观等。添加剂的具体例子包括其他聚合物(如聚酯、苯乙烯共聚物例如苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚氯乙烯)、单体型或聚合物型增塑剂、颜料、染料、荧光增白剂、填充剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂等等。这些添加剂中的每一种以一定量使用以生成所需的结果。

[0018] 颜料可用于改进膜的光学性质例如颜色、不透明度以及提高UV耐候性。合适的颜料包括例如二氧化钛、炭黑或任何市售的颜料。通常颜料总体上的用量为膜总重量的0.5重量%最高至约40重量%。在一些实施例中,例如在使用白色颜料时,颜料以约膜的10-25重量%存在。

[0019] 填充剂可用于拉伸聚合物共混物或改进膜的特性,例如提高耐撕裂特性、增加硬度、提高耐火性或降低膜表面粘性。填充剂的例子包括碳酸钙、硅酸盐、硅铝酸盐类、三氧化锑、云母、石墨、滑石粉和其他类似的矿物填充剂、陶瓷微球、玻璃或聚合物型粉或泡、金属粒子、纤维、淀粉等等。填充剂通常用量为膜总重量的0.5重量%最高至约40重量%,例如超过10重量%。

[0020] 膜还可另外包括紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、热稳定剂和/或抗氧化剂以进一

步提高对由紫外线或加热造成的环境老化的防护。紫外线(UV)吸收剂包括羟苯基苯并三唑和羟基二苯甲酮。UV 稳定剂通常为受阻胺光稳定剂(HALS)。抗氧化剂包括例如受阻酚、胺以及硫和磷氢氧化物分解物。通常这类添加剂的用量为膜总重量的约 0.1 重量%最高至约 5 重量%。

[0021] 该膜可使用本领域内的技术人员所知的任何常规方法来形成。例如,该膜可使用熔融挤出技术来形成。挤出是制备膜的一种已知方法。对于本发明而言,挤出是指熔融流的熔融加工。共挤出是指多个熔融流同时存在,然后结合成单个统一的结构、或挤出膜。挤出工艺的例子包括要么使用浇注挤出、要么使用吹胀膜挤塑的单层或多层膜挤出。

[0022] 工艺大体上通过以下方式运行:通过模具以等于或高于其熔融温度来处理给料,从而形成膜。挤出膜大体上为设置在共挤出工艺中的所有熔化给料的挤出物的复合物。

[0023] 作为另外一种选择,膜可以通过使用溶配方方法进行涂覆而形成。例如,共混物可通过这样的方法来涂覆,例如刮涂、辊涂、凹版印刷涂布、棒涂、帘式涂布和气刀涂布。然后干燥涂覆的溶配方共混物以除去溶剂,例如在像那些由烘箱提供的高温下以加快干燥。

[0024] 还可以例如通过取向来进一步处理膜。膜取向的一个例子为双轴取向。双轴取向涉及在两个互相垂直的方向拉伸膜,通常为幅材纵向方向和幅材横幅方向。在典型的操作中,刚挤出的熔化膜被馈送至冷却辊以制备猝灭无定形膜,其被短暂的加热且在幅材纵向方向拉伸,然后被引导穿过拉幅框架,在这里膜通过适度加热被横向拉伸。幅材纵向方向拉伸可通过在两组轧辊之间经过而实现,第二组的旋转速度高于第一组。

[0025] 膜可以为多层膜构造。在此类实施例中,膜的层可以为不同的材料、或具有不同添加剂的相同的材料、或具有不同共混比的相同的材料。例如,多层膜构造可用包含本专利申请中的聚合物共混物的膜层和第二膜层制成。第二膜层可包含本专利申请中的聚合物共混物、或不同的聚合物或共混物,并且在膜层之一中可包含颜料。具体地讲,膜可包含在白色层上方的透光层、或在不同颜料颜色上方的白色层。就本专利申请的目的而言,凡是说明书说明“膜”的,它都涵盖单层以及多层膜。

[0026] 在一些实施例中,将粘合剂层施加到膜的一个表面。粘合剂层可通过压力、热、溶剂或它们的任何组合而活化,并且可以为基于以下物质的类型:聚-a-烯烃、嵌段共聚物、丙烯酸酯、天然或合成橡胶树脂或硅树脂。当使用压敏粘合剂(PSA)层时,本发明可用的PSA 可以为自粘性的或需要添加增粘剂的。此类材料包括但不限于增粘性天然橡胶、增粘性合成橡胶、增粘性苯乙烯嵌段共聚物、自粘性或增粘性丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物、自粘性或增粘性聚-a-烯烃、和增粘性硅树脂。

[0027] 粘合剂层可使用本领域的技术人员已知的任何常规技术施加。例如,粘合剂层可通过涂布法施加到膜表面上,使用例如旋转棒模具、缝隙模具或凹版辊、或具有常规包衣重量的挤压涂布(如 0.0004 至 0.008g/cm$^2$)。粘合剂层的施加也可以通过用粘合剂层层合膜实现,任选地被隔离衬片覆盖。当使用隔离衬片时,粘合剂要么涂覆在衬片上并层合到膜、要么涂覆在膜上随后将隔离衬片施加到粘合剂层。在一些实施例中,粘合剂可以与膜和任选的隔离衬片共同挤出。粘合剂可被施加成连续层、或者可具有实用性的图案化的不连续层。粘合剂层通常具有约 5 至约 50 微米的厚度。

[0028] 粘合剂的例子包括在施加时对压力敏感的 PSA、热熔融或热活化粘合剂,例如在美国专利 No.4,994,322(Delgado 等人)、美国专利 No.4,968,562(Delgado)、EP0570515 和

EP0617708 中所公开的压敏粘合剂 ;以及在美国专利 No.5,296,277 和 No.5,362,5165(均为 Wilson 等人)和 No.5,141,790(Calhoun 等人)和 WO96/1687(Keller 等人)中所公开的压敏粘合剂,以及公开在 Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives,Ed.D.Satas,2nd Edition,Von Nostrand Reinhold,New York,1989(《压敏粘合剂手册》,D.Satas 编著,第二版,Von Nostrand Reinhold,纽约,1989 年)中的任何其他类型的 PSA。PSA 的其他例子在以下文献中有所描述 :美国专利 No.Re24,906(Ulrich)、No.4,833,179(Young 等人)、No.5,209,971(Babu 等人)、No.2,736,721(Dester)、No.5,461,134(Leir 等人),以及 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,vol.13,Wiley-Interscience Publishers,New York,1988(《聚合物科学与工程百科全书》,第 13 卷,Wiley-Interscience 出版社,纽约,1988 年)和 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,vol.13,Wiley-Interscience Publishers,New York,1964(《聚合物科学与工程百科全书》,第 13 卷,Wiley-Interscience 出版社,纽约,1964 年)。尤其可用于本发明的丙烯酸酯类 PSA 包括在以下文献中描述的那些 :美国专利 No.4,181,752(Clemens 等人)和 No.4,418,120(Kealy 等人)、WO95/13331 以及 Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives,Ed.D.Satas,2nd Edition(《压敏粘合剂手册》,D.Satas 编著,第二版)。

[0029] 在一些实施例中,粘合剂层为可重新定位的粘合剂层。就本专利申请的目的而言,“可重新定位的”是指至少在最初具有可反复粘附到基底和从基底移除的能力,而没有粘附能力的基本损耗。可重新定位的粘合剂通常至少在最初对基底表面的剥离强度低于对常规高粘性 PSA 的剥离强度。合适的可重新定位的粘合剂包括使用“CONTROLTAC Plus Film”品牌和“SCOTCHLITE Plus Sheeting”品牌的粘合剂类型,两者均由明尼苏达州圣保罗市的明尼苏达矿业及制造公司 (Minnesota Mining and Manufacturing Company,St. Paul,Minnesota,USA) 制造。

[0030] 粘合剂层也可以为结构化的粘合剂层或者具有至少一个微结构化表面的粘合剂层。膜制品施加时包括基底表面上的这种结构化的粘合剂层,存在于膜制品和基底表面之间的通道网等。这种通道网等的存在允许空气横向穿过粘合剂层,并因此允许空气在施加期间从膜制品的下面和基底表面逸出。

[0031] 也可使用拓扑结构化粘合剂,从而得到可重新定位的粘合剂。例如,粘合剂相对大规模的压印已被描述为永久性地降低压敏粘合剂 / 基底接触面积,从而降低压敏粘合剂的粘合强度。各种拓扑结构包括凹面和凸面 V 型槽、菱形物、杯状物、半球体、锥形体、火山体和其他所有具有明显小于粘合剂层底面面积的顶面面积的三维形状。通常,这些拓扑结构会形成与表面平滑的粘合剂层相比具有较低的剥离粘合力的粘合剂片材、膜和条带。在许多情况下,拓扑结构化表面粘合剂在粘合时也会显示具有增加接触时间的缓慢构建。

[0032] 具有微结构化粘合剂表面的粘合剂层可包含粘合剂的均匀分布或位于粘合剂表面官能化部分的复合粘合剂“钉”,并从粘合剂表面向外延伸。当片状材料置于基底表面上时,包括此类粘合剂层的膜制品提供可重新定位的片状材料(参见美国专利 No.5,296,277)。此类粘合剂层也需要一致的微结构化隔离衬片在存储和处理期间保护粘合剂钉。微结构化粘合剂表面的形成也可通过以下方法来实现,例如将粘合剂涂覆到具有对应微压印图案的隔离衬片上,或紧贴如在 WO98/29516 中所述的具有相应的微压印图案的隔离衬片来压缩如 PSA 的粘合剂。

[0033]　如果需要，粘合剂层可包括多个粘合剂的子层，以得到组合粘合剂层组件。例如，粘合剂层可包括热熔粘合剂的子层，其具有连续的或不连续的 PSA 或可重新定位的粘合剂的重迭层。

[0034]　粘合剂层可任选地用隔离衬片保护。隔离衬片优选为粘合剂排斥的，更具体地讲包括纸张或膜，其被相对于施加的粘合剂具有低表面能的化合物涂覆或修饰。有机硅树脂化合物、氟聚合物、聚氨酯和聚烯烃能起到这种作用。隔离衬片也可以为由聚乙烯、聚丙烯、PVC、聚酯通过添加或不添加粘合剂排斥的化合物制备的聚合物型片材。如上所述，隔离衬片可具有微结构化的或微压印的图案，以用于向粘合剂层施加结构体。

[0035]　在一个实施例中，本专利申请的制品可以通过提供包含热塑性氨基甲酸乙酯和纤维素酯的膜以及将粘合剂层施加到膜的第一主表面上来制得。在一些实施例中，粘合剂层随后用隔离衬片覆盖以形成膜制品。在另一个实施例中，粘合剂层用任选的隔离衬片覆盖，然后将粘合剂层施加到膜的第一主表面上以形成膜制品。

[0036]　因为在一些实施例中膜是可成像的，即能够接纳油墨层，所以本专利申请的膜能被有利地用作图形膜。成像的图形膜包含热塑性氨基甲酸乙酯和纤维素酯，其中成像的膜在各种图形应用中特别是可用的。

[0037]　提供具有设计图案的图形膜如成像的图形膜的方法，包括提供包含热塑性氨基甲酸乙酯和纤维素酯膜，以及在膜的至少一个表面上提供油墨层。在一些实施例中，油墨层形成设计图案。

[0038]　适用于使膜成像的成像技术包括喷墨印刷、热质量传递、苯胺印刷、染料升华、网版印刷、静电印刷、橡皮版印刷、凹版印刷或其他印刷工艺。可用的油墨包括压电式喷墨油墨、热转印油墨、紫外固化油墨、溶配方油墨和乳胶油墨。

[0039]　顶部涂层也可被用作功能层。顶部涂层可以为聚合物型的，并且例如可由聚氨酯、聚碳酸酯或聚丙烯酸酯制成。顶部涂层可以用作改进表面特性，但也可用作例如位于图像上方的保护层。

[0040]　膜也可用常规的引物涂层处理、和／或由火焰处理或电晕放电激活、和／或经过其他表面处理以提高官能层和／或其上粘合剂层的粘合力。

[0041]　由于膜具有优异的耐候性，所以根据本发明所述的膜以及成像图形膜有利地适用于户外图形应用。例如，粘附到基底的成像图形膜是特别有利的，其中成像图形膜暴露于室外环境。

[0042]　提供具有图形设计图案的基底的方法包括提供包含热塑性聚氨酯和纤维素酯的膜；在膜的至少一个表面上提供油墨层，例如使具有设计图案的膜表面成像以形成成像图形膜，以及将成像图形膜施加到基底表面。

[0043]　可对成像图形膜进行加热，然后将所述膜粘附到基底表面，并且在一些实施例中，将如所述膜那样加热的成像图形膜粘附到基底表面。通过围绕曲面或凸起拉伸膜和／或将片状材料向下压入凹陷中，加热的成像图形膜能够轻易地适形于基底表面轮廓。一般来讲，可在最高至约 80℃的温度下例如在约 40℃至约 80℃的温度下进行加热。由于粘附到基底的成像图形膜显示出小的突然冒起趋势，所述方法和粘附图形膜对具有不规则的、粗糙的和／或不平的表面例如曲面是特别理想的。在具体的实施例中，基底为车辆、窗户、建筑物或路面。

[0044] 在某些情况下，其对在应用后能够轻易地从基底表面移除膜可能是有利的。为了提高可移除性，本发明的膜在断裂时的张力大于在移除温度下的粘合强度。

[0045] 实例

[0046] 这些实例仅为了进行示意性的说明，并非旨在限制所附权利要求的范围。除非另外指明，否则实例以及说明书的其余部分中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。

[0047] 材料

[0048]

| | |
|---|---|
| PU 1 | KRYSTALGRAN PN3429-218，基于聚酯的脂肪族热塑性聚氨酯，肖氏硬度A硬度测验器的检测值为90，并且拉伸强度为55.1MPa (8000psi)、极限伸长率为450%、在100%伸长率下的拉伸模量为5.5MPa (800psi)、热熔融范围为90-130℃(105-265℉)；可得自得克萨斯州伍德兰兹的亨斯迈聚氨酯公司 |

[0049]

| | |
|---|---|
| | (Huntsman Polyurethanes, The Woodlands, Texas)（亨斯迈国际有限公司的一个国际业务部门）。 |
| PU 2 | KRYSTALGRAN PN03-217，基于聚己内酯的脂肪族热塑性聚氨酯，肖氏硬度A硬度测验器的检测值为92，并且拉伸强度为52MPa (6500psi)、极限伸长率为450%、在100%率下的拉伸模量为7MPa (1050psi)、软化范围为90-125℃(194-257℉)；可得自得克萨斯州伍德兰兹的亨斯迈聚氨酯公司(Huntsman Polyurethanes, The Woodlands, Texas)（亨斯迈国际有限公司的一个国际业务部门）。 |
| PU 3 | ESTANE 58277，芳香族聚酯基热塑性聚氨酯，肖氏硬度A硬度测验器的检测值为92，并且拉伸强度为62.1MPa (9000psi)、极限伸长率为450%、在100%伸长率下的拉伸模量为9.7MPa (1400psi)、Tm (DSC)为130℃(266℉)、Tg (DSC)为-20℃(-4℉)；可得自俄亥俄州克利夫兰市的路博润先进材料有限公司(Lubrizol Advanced Materials, Inc., Cleveland, Ohio)。 |
| PU 4 | ESTANE 58213，芳香族聚酯基热塑性聚氨酯，肖氏硬度A硬度测验器的检测值为75，并且拉伸强度为37.9MPa (5500psi)、极限伸长率为680%、在100%伸长率下的拉伸模量为2.8MPa (400psi)、Tm (DSC)为110℃(230℉)、Tg (DSC)为-30℃(-22℉)；可得自俄亥俄州克利夫兰市的路博润先进材料有限公司(Lubrizol Advanced Materials, Inc., Cleveland, Ohio)。 |
| PU 5 | ESTANE ALR CL87A TPU，脂肪族聚己酸内酯基热塑性氨基甲酸乙酯(TPU)，肖氏硬度A硬度测验器的检测值为85-90，并且拉伸强度为62.2MPa (9015psi)、极限伸长率为410%、在100%伸长率下的拉伸模量为6.9MPa (1000psi)；可得自俄亥俄州克利夫兰市的路博润先进材料有限公司(Lubrizol Advanced Materials, Inc., Cleveland, Ohio)。 |
| PU 6 | ESTANE ALR E60D TPU，透光的脂肪族热塑性聚氨酯(TPU)，肖氏硬度D硬度测验器的检测值为60，并且拉伸强度为57.2MPa (8300psi)、极限伸长率为360%、在100%伸长率下的拉伸模量为15.2MPa (2200psi)；可得自俄亥俄州克利夫兰市的路博润先进材料有限公司(Lubrizol Advanced Materials, Inc., Cleveland, Ohio)。 |
| PU 7 | TEXIN 3044，脂肪族聚酯基热塑性聚氨酯，肖氏硬度A硬度测验器的检测值为92，并且拉伸强度为29.0MPa (4200psi)、极限伸长率为440%、在100%伸长率下的拉伸模量为8.3MPa (1200psi)、维卡软化温度为39℃(102℉)、Tg (DMA)为-20℃(-4℉)；可得自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳材料科技有限公司(Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, Pennsylvania)。 |
| PU 8 | TEXIN 3075（研发产品 TEXIN 825342），脂肪族聚酯基热塑性聚氨酯，肖氏硬度D硬度测验器的检测值为76，并且拉伸强度为37.8MPa (5482psi)、极限伸长率为372%、在100%伸长率下的拉伸模量为23.8MPa (3447psi)；可购自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳材料科技有限公司(Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, Pennsylvania)。 |
| CAB 1 | TENITE Butyrate 485E3720008 Clear，包含8%的双(2-乙基己基)己二酸增塑剂的醋酸丁酸纤维素，拉伸强度为47.6MPa (6900psi)、极限伸长率为50%、挠性系数为1586MPa (2.30E5psi)、维卡软化温度为109℃(228℉)；可得自田纳西州金斯波特市的伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee)。 |

[0050]

| | |
|---|---|
| CAB 2 | TENITE Butyrate 485E3720016 Clear，包含 16%的双(2-乙基己基)己二酸增塑剂的醋酸丁酸纤维素，拉伸强度为 33.8MPa (4900psi)、极限伸长率为 50%、挠性系数为 1103MPa (1.60E5psi)、维卡软化温度为 96℃(205℉)；可得自田纳西州金斯波特市的伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee)。 |
| CAB 3a | TENITE Butyrate 285E3720023 Clear，包含 23%的双(2-乙基己基)己二酸增塑剂的醋酸丁酸纤维素，拉伸强度为 20.0MPa (2900psi)、极限伸长率为 50%、挠性系数为 827MPa (1.20E5psi)、维卡软化温度为 88℃(190℉)；可得自田纳西州金斯波特市的伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee)。 |
| CAB 3b | TENITE Butyrate 485E3720023 Clear，包含 23%的双(2-乙基己基)己二酸增塑剂的醋酸丁酸纤维素，拉伸强度为 20.0MPa (2900psi)、极限伸长率为 50%、挠性系数为 827MPa (1.20E5psi)、维卡软化温度为 88℃(190℉)；可得自田纳西州金斯波特市的伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee)。 |
| CAB 4 | TENITE Butyrate 530E3720005 Clear，包含 5%的双(2-乙基己基)己二酸增塑剂的醋酸丁酸纤维素，拉伸强度为 51.0MPa (7400psi)、极限伸长率为 55%、挠性系数为 1724MPa (2.50E5psi)、维卡软化温度为 115℃(239℉)；可得自田纳西州金斯波特市的伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee)。 |
| CAB 5 | Tenite CAB Millbase 200AZ005610 - White Translucent Millbase，白色着色的包含 10%双(2-乙基己基)己二酸酯的醋酸丁酸纤维素；可得自田纳西州金斯波特市的伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee) |
| CAP 1 | TENITE Propionate 381A4000008 Clear，包含 8%的三亚乙基二醇双(2-乙酸乙酯)的醋酸纤维素丙酸酯，拉伸强度为 42.7MPa (6700psi)、极限伸长率为 50%、挠性系数为 1862MPa（2.70 × 105psi）、维卡软化温度为 107℃(225℉)；可得自田纳西州金斯波特市的伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee)。 |
| CAP 2 | TENITE Cellulose Propionate 300AZ021716 White Translucent Millbase，白色着色的包含 16%双(2-乙基己基)己二酸酯的醋酸纤维素丙酸酯；可得自田纳西州金斯波特市的伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee)。 |
| CAP 3 | 醋酸纤维素丙酸酯 482-20，为具有以下特性的粉末：熔点为 188-210℃，玻璃化转变温度(Tg)为 147℃，乙酰基含量为 1.3 重量%，丙酰基含量为 48 重量%，羟基含量为 1.7 重量%；可得自田纳西州金斯波特市的伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee)。 |
| CAP 4 | TENITE Propionate 307A4000015 Clear Trsp，包含 15%三亚乙基二醇双(2-乙酸乙酯)的醋酸纤维素丙酸酯；可得自田纳西州金斯波特市的伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee)。 |
| CAP 5 | 醋酸纤维素丙酸酯 EX000640-059-3，包含 15%的三亚乙基二醇双(2-乙酸乙酯)和 35%的 $TiO_2$；可得自田纳西州金斯波特市的伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee)。 |
| A1 | PARAPLEX A-8600 聚酯己二酸酯，中等分子量的聚合物型酯；可得自伊利 |

[0051]

| | |
|---|---|
| | 诺斯州芝加哥市的浩斯达公司(HallStar Company, Chicago, Illinois)。 |
| A2 | ADMEX 770，中至高分子量的基于己二酸和邻苯二甲酸共混物的聚合物型增塑剂；可得自伊利诺斯州罗斯蒙特市的维尔斯科尔化学有限公司(Velsicol Chemical, LLC, Rosemont, Illinois)。 |
| A3 | SURLYN 1705-1，乙烯/甲基丙烯酸锌离聚物树脂，熔点(DSC)为 95℃(203℉)、维卡软化点为 65℃(149℉)；可得自特拉华州威尔明顿市的杜邦公司(E.I. duPont de Nemours and Company, Inc., Wilmington, Delaware)。 |
| A4 | ELVAX 4260，高分子量的乙烯-醋酸乙烯/酸三元共聚物树脂，通常包含 28 重量%的乙酸乙烯和 15 重量%的甲基丙烯酸，熔点(DSC)为 72℃(162℉)；可得自特拉华州威尔明顿市的杜邦公司(E.I. duPont de Nemours and Company, Inc., Wilmington, Delaware)。 |
| A5 | PP H110-02N，聚丙烯均聚物，熔点(DSC)为 161℃(322℉)，密度为 9g/cc；可得自密歇根州米德兰市的陶氏塑料公司(Dow Plastics, Midland, Michigan)。 |
| A6 | EASTMAN 共聚酯 14285，固体聚酯聚合物，软化点为大于 100℃(212℉)；可得自田纳西州金斯波特市的伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee)。 |
| A7 | VITEL 2200B，热塑性的高分子量芳香族直链饱和无定形聚合物，具有高拉伸强度和低伸长率，玻璃化转变温度(Tg)（开始）为 63℃(145℉)，拉伸强度为 66.2MPa (9600psi)，极限伸长率为 7%，分子量（平均重量）为 47,500；可得自马萨诸塞州米德尔顿的波士胶公司(BOSTIK, Middleton, Massachusetts)。 |
| A8 | LEVAMELT 800，乙烯和乙酸乙烯的共聚物，乙酸乙烯含量为 80 重量%；可得自宾夕法尼亚州匹兹堡市的朗盛公司(LANXESS Corporation, Pittsburgh, Pennsylvania)。 |
| A9 | KURARAY LA 2250，(甲基)丙烯酸热塑性弹性体，包括含有大约 31 重量%的聚(甲基(甲基)丙烯酸酯)的所有三嵌段共聚物，拉伸强度为 9.0MPa (1305psi)，极限伸长率为 380% |
| A10 | STYROFLEX 2G66，苯乙烯一丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物，肖氏硬度 A 为 91，拉伸强度为 3.1MPa (450psi)，拉伸模量为 128MPA (18,600psi)，维卡软化温度为 48℃(118℉)；可得自新泽西州弗洛勒姆帕克的苯领巴斯夫化学公司(Styrolution, BASF Chemical Company, Florham Park, New Jersey)。 |
| 3545 C | 3M CONTROLTAC 可移除图形膜，具有 COMPLY 粘合剂 3545C，厚度为 0.10mm（0.004 英寸）的白色不透明聚烯烃膜，具有糙面精整层，在一侧上具有厚度为 0.013 至 0.025mm（0.0005 至 0.001 英寸）的透光颜色的、可滑动的、可定位的、具有空气释放通道的压力活化粘合剂，可得自明尼苏达州圣保罗市的 3M 公司(3M Company, St. Paul, Minnesota)。 |
| IJ 180-10 | 3M CONTROLTAC 图形膜 J 180-10，白色不透明浇注乙烯膜，厚度为 0.05mm（0.002 英寸）；可得自明尼苏达州圣保罗市的 3M 公司(3M Company, St. Paul, Minnesota)。 |
| IJ 380-10 | 3M CONTROLTAC 图形膜 IJ 380-10，白色不透明浇注乙烯膜，厚度为 0.05mm（0.002 英寸），具有优越的适形能力和抗提拉性。可得自明尼苏达州圣保罗市的 3M 公司(3M Company, St. Paul, Minnesota)。 |
| 透光的 PVC | SCOTCHCAL ELECTROCUT 图形膜 7725-114，0.051mm（0.002 英寸）厚的浇注透光乙烯膜，在一侧具有 0.063 至 0.09mm（0.0025 至 0.0035 英寸）厚的 |

[0052]

| | |
|---|---|
| | 透光压敏粘合剂，其在粘合剂上方设有透明的合成衬片，在涂覆之前衬片被移除，可得自明尼苏达州圣保罗市的3M公司(3M Company, St. Paul, Minnesota)。 |
| 基底金属面板 | 蚀刻的、酸性除垢的、闪光的阳极化铝面板，经测量为0.63cm厚×7.0cm宽×27.9cm长（0.25×2.75×11英寸），可购自俄亥俄州克里夫兰市科潘诺实验设备公司(Q-Panel Lab Products, Cleveland, Ohio)。 |
| 透光的聚酯膜 | 未处理过的透光聚酯膜，厚度为0.061mm（0.0024英寸）。 |
| 3640 GPS-114 | 3M SCOTCHCAL光泽覆膜3640GPS，透光的25.4微米（0.001英寸）厚的具有光泽度涂饰剂的聚(偏二氟乙烯)膜；可得自明尼苏达州圣保罗市的3M公司(3M Company, St. Paul, Minnesota)。 |
| 8518 | 3M SCOTCHCAL光泽覆膜8518，具有光泽度涂饰剂的透光覆膜；可得自明尼苏达州圣保罗市的3M公司(3M Company, St. Paul, Minnesota)。 |
| 8580 | 3M SCOTCHCAL光泽覆膜8580，具有光泽度涂饰剂的透光覆膜；可得自明尼苏达州圣保罗市的3M公司(3M Company, St. Paul, Minnesota)。 |

[0053] 测试方法

[0054] 拉伸模量(杨氏)、极限应力和极限应变

[0055] 模量(杨氏)、极限应力和极限应变(伸长)根据ASTM D882-10 :“Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting”(“薄塑性片材拉伸特性的标准测试方法”)测量,使用以下参数。三个直边段试件经测量为25.4mm(1英寸)宽、100mm(4英寸)长且厚度总体上为在大约45和65微米之间,测试之前在膜样品顺维方向切割并使其处于22+/-2℃下最少15分钟。平行的橡胶包裹的握柄之间的间距为50.8微米、夹头速度为304.8mm/min(12英寸/分钟)、应变速率为6min$^{1}$。分离率、力的测量值和数据的运算由系统控制器执行。

[0056] 印刷适性

[0057] 使用绝对印刷密度测试方法(根据ASTM D7305-08a :“Standard Test Method for Reflection Density of Printed Matter”(“印刷品反射密度的标准测试方法”))和在测量头上具有5mm小孔的Gretag SPM50LT光谱密度计评估印刷适性。使用校准斑块校准光谱响应,并发现其可精确到2%以内。位于白色纸张隔离衬片上的25微米(0.001英寸)厚的层合丙烯酸脂压敏粘合剂层在室温下被压辊层合为如在下文“膜的一般制备”中所述的挤出膜产物,使得粘合剂和挤出膜的表面接合在一起,从而得到膜制品。白色纸张隔离衬片的光密度为在0.06和0.10之间。将位于挤出膜层相对侧的聚酯载体移除,然后使用喷雾粘合剂将膜制品的白色隔离衬片侧连接到图形膜载体上。然后使用温度设定为65℃(150℉)的VUTEK UltraVu II Model150SC打印机(可购自VUTEK,新罕布什尔州梅瑞迪斯的EFI公司(EFI Corporation,Meredith,New Hampshire)的一个部门),用主颜色条将膜制品的暴露表面印刷覆盖至少15cm$^2$,并且在测量颜色条的印刷密度之前至少风干24小时。

[0058] 适形能力

[0059] 使用如下张力设置值测试方法评估适形能力(根据ASTM D412-6a$^{e2}$:“Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension”(硫化橡胶和热塑性弹性体张力的标准测试方法))。所用试件的宽度为2.54cm(1英寸),长度为

10.2cm(4 英寸)。标记膜试件上初始夹具间距(50.8mm),然后将试件以 304.8mm/min(12 英寸 / 分钟)的速度拉伸至大于其初始长度的 50%(76.2mm),并保持 30 秒钟。然后将试件从夹具握柄上剥离,24 小时后再次测量初始标记之间的长度。按张力设定值百分比测量的适形能力通过下式计算 :

[0060] % 张力设定值 =[(L24-L0)/(L1 - L0)]×100

[0061] 其中 L24 为 24 小时后的测量长度,L0 为初始夹具间距,L1 为 50% 延伸长度。100% 的张力设定值对应于零弹性回复率。具有此类值的膜会留在拉伸的位置而不收缩。0% 的张力设定值对应于完全弹性回复率。

[0062] 耐久性

[0063] 在低于室温下使用橡胶辊层合机以 1.79 千克 / 线厘米(10 磅 / 线英寸)的速度将有机硅隔离衬片上 25 微米(0.001 英寸)厚的丙烯酸类压敏粘合剂(丙烯酸异辛酯 :烯酸的重量比为 90:10)的层合物接合到按“膜的一般制备”中所述制备的透光的挤出膜产品,使得粘合剂和挤出膜的表面接触,从而得到膜制品。在切割一块测定为 5.1cm(2 英寸)的正方形之后,移除隔离衬片,并将膜制品粘附到涂有催化的车用白色磁漆的铝板上,从而得到老化样品。然后从膜表面移除聚酯载体,并且使用用于上述印刷适性试验中的 Gretag SPM50LT 光密度计测量膜的初始反射光密度。接下来,将老化样品放置在 90℃(194℃)的烘箱中。七天之后移除样品,如前所述再次测量光密度并记录变化。记录三次测量的平均值。

[0064] 膜的一般制备

[0065] 所有的膜均是使用 2523 型单螺杆挤出机(新泽西州南哈肯萨克市的 C.W. 布拉本德公司(Brabender,South Hackensack,New Jersey))挤出的,其具有 1.90cm(0.75 英寸)直径的螺杆、61cm(24 英寸)的长度并配备有 Maddox 元件。用冷却的进料喉管以及以下近似区温度和模具温度以 90rpm 的速度操作挤出机 :Z1 :182℃(360 ℉);Z2 :188℃(370 ℉);Z3 :193℃(380 ℉);Z4 :193℃(380 ℉);以及模具 :193℃(380 ℉)。根据具体的膜配方,按需要调节区温度以适应原料的熔融粘度。通过 0.102mm(0.004 英寸)的模隙将膜挤出至 15.2cm(6 英寸)宽的聚酯载体膜上,从而得到厚度为大约 50 微米 +/-15 微米(0.002 英寸)和宽度为在 10.2 和 15.2cm(4 和 6 英寸)之间的膜产品。在测试之前将聚酯载体从膜产品移除。

[0066] 具有下表示出的配方的膜按“膜的一般制备”中所述进行制备,然后按上述测试方法所述评估。结果如下所示。

[0067] 表 1A :配方 - 各种聚氨酯、CAB 和 CAP 树脂的影响

[0068]

| 实例 | PU1 | PU2 | PU5 | PU8 | PU7 | PU6 | PU4 | PU3 | CAB1 | CAB3a | CAP1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 60 | | | | | | | | 40 | | |
| 2 | | 60 | | | | | | | 40 | | |
| 3 | | | 60 | | | | | | 40 | | |
| 4 | | | | 60 | | | | | 40 | | |

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | | | | | 60 | | | | 40 | | |
| 6 | | | | | | 60 | | | 40 | | |
| 7 | | | | | | | 60 | | 40 | | |
| 8 | | | | | | | | 60 | 40 | | |
| 9 | 60 | | | | | | | | | 40 | |
| 10 | | 60 | | | | | | | | 40 | |
| 11 | | | 60 | | | | | | | 40* | |
| 12 | | | | 60 | | | | | | 40 | |
| 13 | 60 | | | | | | | | | | 40 |
| 14 | | | 60 | | | | | | | | 40 |
| 15 | | | | | 60 | | | | | | 40 |
| 16 | | | | | | 60 | | | | | 40 |

[0069] ＊实例 11 使用 CAB3b

[0070] 表 1B :结果 - 各种聚氨酯树脂、CAB 和 CAP 树脂的影响

[0071]

| 实例 | 厚度（微米） | 极限应变(%) | 极限应力(MPa) | 杨氏模量(MPa) | 印刷密度 | | | | | 适形能力(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 青色 | 品红 | 黄色 | 黑色 | 总和 | |
| 1 | 36.7 | 146 | 40.7 | 891.8 | 1.98 | 1.95 | 1.10 | 2.27 | 7.29 | 25 |
| 2 | 49.7 | 160 | 32.8 | 377.9 | 2.11 | 1.91 | 1.10 | 2.35 | 7.47 | 78 |
| 3 | 43.0 | 114 | 68.3 | 981.2 | 1.94 | 1.60 | 1.12 | 2.41 | 7.06 | 59 |
| 4 | 45.0 | 104 | 74.3 | 1679.1 | 2.16 | 1.95 | 1.08 | 2.16 | 7.34 | 63 |
| 5 | 45.0 | 189 | 42.5 | 407.5 | 1.29 | 1.15 | 0.98 | 1.22 | 4.64 | 62 |
| 6 | 44.0 | 94 | 52.5 | 1202.8 | 1.70 | 1.56 | 1.11 | 2.11 | 6.47 | 50 |
| 7 | 59.7 | 118 | 22.7 | 213.7 | 2.09 | 1.77 | 1.08 | 1.94 | 6.87 | 76 |
| 8 | 46.7 | 61 | 59.0 | 1024.2 | 1.92 | 1.73 | 1.08 | 2.05 | 6.78 | 14 |
| 9 | 52.3 | 210 | 47.9 | 59.9 | 2.12 | 2.05 | 1.14 | 2.29 | 7.58 | 5 |
| 10 | 41.0 | 147 | 68.6 | 1016.9 | 2.09 | 1.95 | 1.12 | 2.30 | 7.45 | 0 |
| 11 | 47.7 | 166 | 34.0 | 326.9 | 1.92 | 1.73 | 1.04 | 2.33 | 7.01 | 15 |
| 12 | 49.7 | 147 | 54.3 | 769.5 | 1.92 | 1.82 | 1.08 | 2.10 | 6.91 | 72 |
| 13 | 52.7 | 121 | 54.7 | 956.5 | 2.26 | 1.96 | 1.09 | 2.31 | 7.61 | 55 |
| 14 | 51.0 | 135 | 60.7 | 987.0 | 2.00 | 1.65 | 1.12 | 2.43 | 7.20 | 73 |
| 15 | 51.0 | 150 | 48.0 | 449.4 | 2.15 | 1.90 | 1.09 | 2.21 | 7.35 | 48 |
| 16 | 66.7 | 30 | 30.8 | 916.0 | 1.63 | 1.55 | 1.11 | 2.06 | 6.35 | * |

[0072] ＊在伸长率小于 50% 时断裂。

[0073] 表 2A :配方 - 各种 PU:CAB 和 PU:CAP 比率的影响

[0074]

| 实例 | PU 1 | CAB 3a | CAP 1 |
|---|---|---|---|
| 17 | 60 | 40 | 0 |
| 18 | 45 | 55 | 0 |
| 19 | 30 | 70 | 0 |
| 20 | 15 | 85 | 0 |
| 21 | 90 | 0 | 10 |
| 22 | 75 | 0 | 25 |
| 23 | 60 | 0 | 40 |
| 24 | 45 | 0 | 55 |
| 25 | 30 | 0 | 70 |
| 26 | 15 | 0 | 85 |

[0075]　表 2B :结果 - 各种 PU:CAB 和 PU:CAP 比率的影响

[0076]

[0077]

| 实例 | 厚度 | 极限应 | 极限应力 | 杨氏模量 | 印刷密度 | | | | | 适形能力 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | （微米） | 变(%) | (MPa) | (MPa) | 青色 | 品红 | 黄色 | 黑色 | 总和 | (%) |
| 17 | 52.3 | 210 | 47.9 | 59.9 | 2.12 | 2.05 | 1.14 | 2.29 | 7.58 | 5 |
| 18 | 50.3 | 145 | 45.3 | 413.8 | 2.20 | 2.09 | 1.16 | 2.36 | 7.80 | 24 |
| 19 | 49.7 | 121 | 37.5 | 572.5 | 2.21 | 2.08 | 1.15 | 2.30 | 7.74 | 80 |
| 20 | 46.7 | 119 | 34.7 | 794.9 | 2.17 | 1.99 | 1.10 | 2.30 | 7.55 | 81 |
| 21 | 58.0 | 261 | 47.6 | 280.8 | 2.02 | 1.69 | 1.22 | 2.23 | 7.17 | -1 |
| 22 | 55.5 | 390 | 50.2 | 17.1 | 2.12 | 1.68 | 1.06 | 2.26 | 7.12 | 7 |
| 23 | 52.7 | 121 | 54.7 | 956.5 | 2.26 | 1.96 | 1.09 | 2.31 | 7.61 | 55 |
| 24 | 45.3 | 84 | 66.8 | 1527.1 | 2.22 | 1.97 | 1.09 | 2.29 | 7.58 | 75 |
| 25 | 54.5 | 64 | 61.0 | 1796.2 | 2.20 | 1.97 | 1.10 | 2.29 | 7.56 | 68 |
| 26 | 53.3 | 7 | 45.7 | 1693.4 | 2.09 | 1.87 | 1.08 | 2.18 | 7.21 | * |

[0078]　* 在伸长率为小于 50% 时断裂。

[0079]　表 3B :结果 - 增塑剂含量的影响

[0080]

| 实例 | 厚度（微米） | 极限应变(%) | 极限应力(MPa) | 杨氏模量(MPa) | 印刷密度 | | | | | 适形能力(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 青色 | 品红 | 黄色 | 黑色 | 总和 | |
| 27 | 49.7 | 142 | 51.9 | 385.5 | 2.24 | 1.85 | 1.10 | 2.41 | 7.65 | 16 |
| 28 | 36.7 | 146 | 40.7 | 891.8 | 1.98 | 1.95 | 1.10 | 2.27 | 7.29 | 25 |
| 29 | 57.3 | 169 | 51.2 | 246.7 | 2.12 | 1.83 | 1.08 | 2.25 | 7.28 | 15 |
| 30 | 52.3 | 210 | 47.9 | 59.9 | 2.12 | 2.05 | 1.14 | 2.29 | 7.58 | 5 |

[0081]　表 4A :配方 - 聚合物增塑剂的影响

[0082]

| 实例 | PU1 | CAP1 | CAP3 | A1 | A2 |
|---|---|---|---|---|---|
| 31 | 55 | | 38.25 | 6.75 | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 32 | 55 | | 38.25 | | 6.75 |
| 33 | 55 | 45 | | | |

[0083] 表 4B :结果 - 聚合物增塑剂的影响

[0084]

| 实例 | 厚度（微米） | 极限应变(%) | 极限应力(MPa) | 杨氏模量(MPa) | 印刷密度 | | | | | 适形能力(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 青色 | 品红 | 黄色 | 黑色 | 总和 | |
| 31 | 53.0 | 144 | 53.6 | 762.1 | 2.29 | 2.03 | 1.11 | 2.42 | 7.85 | 46 |
| 32 | 51.3 | 139 | 57.9 | 1007.4 | 2.19 | 2.00 | 1.10 | 2.43 | 7.72 | 57 |
| 33 | 45.0 | 179 | 64.0 | 618.4 | 2.06 | 1.98 | 1.11 | 2.03 | 7.18 | 62 |

[0085] 表 5A :配方 - 各种添加剂的影响

[0086]

| 实例 | PU 1 | CAB 1 | CAB 5 | CAP 2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 34 | 35 | 35 | | | 30 | | | | | | | |
| 35 | 52 | 43 | | | | | 5 | | | | | |
| 36 | 30 | | 60 | | | 10 | | | | | | |
| 37 | 60 | | 30 | | | | | 10 | | | | |
| 38 | 60 | | 30 | | | | | | 10 | | | |
| 39 | 30 | | | 45 | | | | | | 25 | | |
| 40 | 30 | | | 45 | | | | | | | 25 | |
| 41 | 30 | | | 45 | | | | | | | | 25 |

[0087] 表 5B :结果 - 各种添加剂的影响

[0088]

| 实例 | 厚度（微米） | 极限应变(%) | 极限应力(MPa) | 杨氏模量(MPa) | 印刷密度 | | | | | 适形能力(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 青色 | 品红 | 黄色 | 黑色 | 总和 | |
| 34 | 51.3 | 81 | 44.0 | 781.8 | 2.01 | 1.69 | 1.09 | 2.25 | 7.04 | 43 |
| 35 | 77.0 | 21 | 13.5 | 445.7 | 1.711 | 1.765 | 1.096 | 1.805 | 6.377 | * |
| 36 | 52.7 | 100 | 29.4 | 711.5 | 1.67 | 1.73 | 0.98 | 1.66 | 6.04 | 33 |
| 37 | 54.0 | 193 | 36.9 | 512.2 | 1.87 | 1.34 | 1.00 | 2.03 | 6.23 | 35 |
| 38 | 56.7 | 198 | 35.1 | 353.0 | 1.99 | 1.72 | 1.02 | 2.00 | 6.72 | 27 |
| 39 | 55.0 | 190 | 34.8 | 737.8 | 1.80 | 1.78 | 1.01 | 1.78 | 6.37 | -3 |
| 40 | 52.7 | 188 | 28.1 | 589.2 | 1.98 | 1.97 | 1.03 | 1.85 | 6.83 | 49 |
| 41 | 51.3 | 81 | 44.0 | 781.8 | 1.71 | 1.64 | 0.98 | 1.77 | 6.10 | 50 |

[0089] ND :未测定 / 测量

[0090] * 在伸长率为小于 50% 时断裂。

[0091] 表 6A :配方 - 着色的膜和组合

[0092]

| 实例 | PU1 | CAB1 | CAB5 | CAP1 | CAP2 | CAP4 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 42 | 38 | 14 | 48 | | | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 43 | 45.6 | 6.4 | 48 | | | |
| 44 | 50 | | | 10 | 40 | |
| 45 | 55 | | | | 45 | |
| 46 | 55 | | 45 | | | |
| 47 | 55 | | | | | 45 |

[0093] 表 6B :结果 - 着色的膜

[0094]

[0095]

| 实例 | 厚度（微米） | 极限应变(%) | 极限应力(MPa) | 杨氏模量(MPa) | 印刷密度 | | | | | 适形能力(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 青色 | 品红 | 黄色 | 黑色 | 总和 | |
| 42 | 48.3 | 130 | 51.5 | 907.7 | 1.95 | 1.71 | 1.01 | 2.07 | 6.73 | 76 |
| 43 | 65.3 | 164 | 33.7 | 691.6 | 1.88 | 1.71 | 1.03 | 2.02 | 6.65 | 43 |
| 44 | 53.7 | 175 | 40.6 | 350.0 | 1.84 | 1.82 | 0.98 | 2.07 | 6.71 | 10 |
| 45 | 52.3 | 198 | 23.3 | 60.4 | 2.17 | 1.89 | 1.11 | 2.18 | 7.36 | 0 |
| 46 | 45.7 | 290 | 45.9 | 101.5 | 1.65 | 1.42 | .93 | 1.60 | 5.60 | 6 |
| 47 | 48.3 | 238 | 48.6 | 226.1 | 1.70 | 1.73 | 1.07 | 1.94 | 6.44 | 8 |

[0096] 通过将商购的 IJ180-10 中使用的粘合剂层合到前述膜中的每一个的一个表面上使样品 46 和 47 转变为压敏膜。然后，将样品 47 粘附到样品 46 的非粘性表面以形成实例层叠膜，其是典型的用于车辆装饰的图形艺术膜。使用工业标准工具和技术将该层合物、商购膜的对比样品（覆膜有 8518 的 IJ180-10）和第二商购膜（覆膜有 8580 的 IJ380-10）施加到 2010Chevrolet HHR（2010 款雪佛兰 HHR 型汽车）保险杠。将实例层叠膜施加到保险杠的最复杂轮廓的上方的表面的做法相当于使用 IJ380-10 进行施加。若干小时之后，检测使用实例层叠膜和 IJ380-10 的应用是否存在翘起，两个制品均未表现出翘起或其他失效。IJ180-10 的施加示出一些翘起。

[0097] 表 7A :商品的实例

[0098]

| 实例 | 描述 |
|---|---|
| 48 | IJ180-10 |
| 49 | 3545C |
| 50 | IJ380-10 |

[0099] 表 7B :结果 - 商品

[0100]

| 实例 | 厚度（微米） | 极限应变(%) | 极限应力(MPa) | 杨氏模量(MPa) | 印刷密度 | | | | | 适形能力(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 青色 | 品红 | 黄色 | 黑色 | 总和 | |
| 48 | 55.5 | 185 | 23.9 | 1075.6 | 2.36 | 2.08 | 1.12 | 2.59 | 8.14 | 33 |
| 49 | 104.6 | 683 | 20.9 | 263.6 | 1.59 | 1.39 | 0.97 | 1.61 | 5.57 | 19 |
| 50 | 51.6 | 202 | 23.4 | 1021.8 | 2.30 | 2.09 | 1.17 | 2.43 | 8.01 | 15 |

[0101] 表 8：结果 - 耐久性

[0102]

[0103]

| 实例 | 描述 | 初始光密度 | 老化光密度 | 改变 |
|---|---|---|---|---|
| 51 | PU1:CAB3a/60:40 | 0.10 | 0.10 | 0.00 |
| 52 | PU1:CAB3a/45:55 | 0.11 | 0.11 | 0.00 |
| 53 | PU1:CAB3a/30:70 | 0.11 | 0.10 | -0.01 |
| 54 | PU1:CAB3a/15:85 | 0.11 | 0.10 | -0.01 |
| 55 | PU1:CAP1/90:10 | 0.12 | 0.12 | 0.00 |
| 56 | PU1:CAP1/75:25 | 0.12 | 0.12 | 0.00 |
| 57 | PU1:CAP1/60:40 | 0.11 | 0.11 | 0.00 |
| 58 | PU1:CAP1/45:55 | 0.11 | 0.11 | 0.00 |
| 59 | PU1:CAP1/30:70 | 0.11 | 0.10 | -0.01 |
| 60 | PU1:CAP1/15:85 | 0.11 | 0.10 | -0.01 |
| 61 | IJ180-10 | 0.07 | 0.08 | 0.01 |
| 62 | 透光的 PVC | 0.11 | 0.18 | 0.07 |
| 63 | 基底金属面板 | 0.08 | 0.09 | 0.01 |
| 64 | 透光的聚酯膜 | 0.16 | 0.15 | -0.01 |
| 65 | 3640GPS-114 | 0.09 | 0.09 | 0.00 |

[0104] 实例 66：本发明的溶剂浇铸膜

[0105] 通过以下方法制备涂料溶液：将 80%(w/w)N,N- 二甲基甲酰胺、11%(w/w)PU1 和 9%(w/w)CAP3 在密闭容器中化合，将容器在 25℃下在辊上放置 16 小时，然后将其在 65℃下加热 4 小时，随后在 25℃下在辊上另外放置 24 小时。获得粘稠的浑浊溶液。使用间隙设定为 0.41mm（0.016 英寸）的 305mm（12 英寸）宽的切口棒涂布机将溶液涂覆到 96.5 微米

(0.0038 英寸)厚、未处理过的聚酯膜基底上。将被涂覆的聚酯基底在 65℃下干燥 6 小时，从而在聚酯基底上得到大约 75 微米(0.003 英寸)厚的本发明的膜。小心地将膜从聚酯基底移除，并如上所述评估膜的印刷密度。结果示于下表 9 中。

[0106] 表 9 :结果 - 印刷密度

[0107]

| 实例 | 厚度（微米） | 印刷密度 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 青色 | 品红 | 黄色 | 黑色 | 总和 |
| 66 | 75 | 1.673 | 1.556 | 1.042 | 1.797 | 6.068 |

[0108] 实例 67

[0109] 通过共挤出以下层来制备多层膜 :

[0110] 1. 第一层为 1.0 密耳的 55 重量 %PU1 和 45 重量 %CAP4 的共混物，

[0111] 2. 第二层为 0.2 密耳的马来酸化聚乙烯(以商品名 Amplify GR209 得自陶氏化学公司 (Dow Chemical Co.))，

[0112] 3. 第三层为 2.55 密耳的 70 重量 % 低密度聚乙烯(得自利安德巴塞尔公司 (LyondellBasell Corporation) 的 Equistar Petrothene NA271009） 和 30 重量 %PolyOne15077White CC00038580White Pigment Masterbatch (PolyOne15077White CC00038580 白色颜料母料)，得自普立万公司 (PolyOne Corporation))的混合物，

[0113] 4. 第四层为 0.25 密耳的乙烯 - 丙烯酸共聚物(以商品名 Primacor1410 得自陶氏化学公司 (Dow Chemical Co.))。

[0114] 实例 68

[0115] 通过共挤出以下层来制备第二多层膜 :

[0116] 1. 第一未染色层为 0.24 密耳的 55 重量 %PU1 和 45 重量 %CAP4 的共混物，

[0117] 2. 第二白色着色层为 1.76 密耳的 55 重量 %PU1 和 45 重量 %CAP2 的共混物。

[0118] 实例 69

[0119] 通过共挤出以下层来制备第二多层膜 :

[0120] 3. 第一未染色层为 0.4 密耳的 55 重量 %PU1 和 45 重量 %CAP4 的共混物，

[0121] 4. 第二白色着色层为 1.6 密耳的 55 重量 %PU1 和 45 重量 %CAP5 的共混物。

[0122] 将实例 67-69 中的膜印在第一层上，并如上所述评估膜的印刷密度。结果如下所示:

[0123]

| 实例 | 印刷密度 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 青色 | 品红 | 黄色 | 黑色 | 总和 |
| 67 | 1.753 | 1.531 | 1.034 | 1.638 | 5.956 |
| 68 | 1.558 | 1.687 | 0.99 | 1.592 | 5.827 |
| 69 | 1.837 | 1.894 | 1.042 | 1.7 | 6.473 |

[0124] 通过将商购的 IJ180-10 中使用的粘合剂层合到前述膜中的每一个的一个表面上使样品 68 和 47 转变为压敏膜。然后，将样品 47 粘附到样品 68 的非粘性表面以形成实例层叠膜，其是典型的用于车辆装饰的图形艺术膜。使用工业标准工具和技术将该层合物、商购膜的对比样品(覆膜有 8518 的 IJ180-10)和第二商购膜(覆膜有 8580 的 IJ380-10)施加到 2010Chevrolet HHR (2010 款雪佛兰 HHR 型汽车)保险杠。将实例层叠膜施加到保险杠的最复杂轮廓的上方的表面的做法相当于使用 IJ380-10 进行施加。若干小时之后，检测

使用实例层叠膜和 IJ380-10 的应用是否存在翘起，两个制品均未表现出翘起或其他失效。IJ180-10 的施加示出一些翘起。

[0125] 在不脱离本发明的精神和范围的前提下，对本发明的各种修改和更改对于本领域的技术人员将是显而易见的。