



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101389680 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 18

(21) 申请号 200780006561. 0

C08F 290/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 02. 23

B41M 1/12 (2006. 01)

B29C 51/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

0603596. 8 2006. 02. 23 GB

(56) 对比文件

US 2004152799 A1, 2004. 08. 05,

US 2004132909 A1, 2004. 07. 08,

US 2004132909 A1, 2004. 07. 08,

US 4507458 , 1985. 03. 26,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 08. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/004763 2007. 02. 23

审查员 王东涛

(87) PCT申请的公布数据

W02007/100681 EN 2007. 09. 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 卡洛·A·穆勒

(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 郇春艳 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08G 18/62 (2006. 01)

C08G 18/67 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

形成具有装饰表面的制品的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于形成具有装饰表面的制品的方法,包括:a) 将含有可固化组合物的油墨组合物丝网印刷在可热成形的聚合物片的至少一个主表面上;b) 固化所述可固化组合物以获得印刷的片,其中所述印刷的片的至少一个主表面具有包含可固化组合物的油墨;以及c) 热成形所述印刷的片以获得装饰制品,其中所述可固化组合物包含多异氰酸酯和含有异氰酸酯活性基团的组分,并且其中所述油墨组合物包含溶剂或溶剂混合物,所述可固化组合物在所述溶剂或溶剂混合物中可溶或可溶混。

1. 一种用于形成具有装饰表面的制品的方法,包括:

a) 将含有可固化组合物的油墨组合物丝网印刷在可热成形的聚合物片的至少一个主表面上;

b) 固化所述可固化组合物以获得印刷的片,其中在所述印刷的片的至少一个主表面上具有包含固化组合物的油墨;以及

c) 热成形所述印刷的片以获得装饰制品,

其中所述可固化组合物包含多异氰酸酯和含有异氰酸酯活性基团的组分,所述油墨组合物包含溶剂或溶剂混合物,所述可固化组合物在所述溶剂或溶剂混合物中可溶,并且所述含有异氰酸酯活性基团的组分包括己内酯多元醇。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含有活性基团的组分包含具有羟基的丙烯酸类聚合物。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述多异氰酸酯包含二异氰酸酯或三异氰酸酯。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述溶剂选自酮、酯、酰胺或它们的混合物。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述溶剂选自环己酮、异佛乐酮、双丙酮醇、N-甲基吡咯烷酮、醋酸甲氧基丙酯、醋酸异丙氧基乙酯、丙酸乙氧基乙酯、乳酸乙酯、以及它们的混合物。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述可热成形的聚合物片由选自包含下列物质组成的组的材料制备而成:聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PETG)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、热塑性聚烯烃(TPO)、聚丙烯、丙烯酸类化合物、以及它们的混合物。

7. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述可热成形的聚合物片为聚碳酸酯。

8. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述固化步骤b)包含加热印刷到所述可热成形的聚合物片上的可固化油墨材料。

9. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述方法包括使所述油墨组合物局部渗入所述可热成形的聚合物片的步骤。

10. 具有根据权利要求1或9所述的方法获得的装饰表面的制品。

形成具有装饰表面的制品的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及使用热成形形成具有装饰表面的制品的方法。

[0002] 本发明的方法可以在多种涉及具有装饰表面的制品的行业中应用。该方法尤其（但并不排他地）适用于汽车制造业，包括所有车型的制品，即汽车、摩托车、卡车，其中期望获得三维外部装饰制品。使用该方法制备的装饰制品不仅能够在内部应用环境中使用，而且也能在装饰制品暴露于变化的天气状况下（例如，温度、阳光、湿度等等）的外部应用环境中使用。

背景技术

[0003] 形成具有装饰表面的制品的方法在以往已经进行过描述。在过去的几年中，被称为模内装饰技术（IMD）的新装饰技术已被人们所接受并且应用在模塑行业中，这种技术解决了和以前的技术有关的几个问题。参见例如美国专利 No. 4, 059, 471；美国专利 No. 4, 650, 533；美国专利 No. 4, 356, 230 以及美国专利 No. 4, 202, 663。IMD 将使用注塑成型形成制品的工艺同制品的装饰相结合。在此方法中，将承载印刷图案的塑性载体片放入注射成型模具的型腔里。然后将熔化的热塑性树脂喷射到型腔以接触载体片。由于对注射成型模具采用了适当的设计，预印的塑性载体片成为模塑制品或部件的一部分。这与（例如）欧洲专利 No. 799, 681 中所述的工艺形成对照，在后者中，图案是在注塑成型工艺期间转印到制品上的。其中公开的模塑工艺为反应注塑成型，其中活性聚合物组分在相对较低的温度下喷射到模具中。活性组分通过喷射进行混合并发生反应，该反应提高了模具中混合物的温度，并且制备出硬化的交联聚合物。

[0004] 在质量和精度方面，以及在具有复杂形状制品的装饰中，注塑成型技术的效果都很好。然而，它的缺点是对模具的修改或对印刷工艺进行任何的个性化都是非常困难和昂贵的。

[0005] 另一个在本领域中已知的技术是（例如）在国际专利申请 No. 2004/067, 599 中公开的所谓热成形工艺。该专利申请公开了可用在热成形工艺中的柔性辐射可固化组合物，所述工艺包括以下步骤：1) 丝网印刷带有图形设计的聚合物片；2) 紫外线（UV）固化印刷油墨；3) 热成形印刷的片；4) 将热成形片压入模具中并且在真空中加压；5) 冷却产品然后将其从模具中移出；6) 对产品进行精修以使其获得最终期望的形状。其中所述的方法具有以下优点：使油墨表现出对聚合物片良好的附着性；避免印刷物互相堆叠或互相粘连；使油墨具有极佳的柔韧性以及允许在印刷过程中为了美学修改进行连续的干预。然而，使用其中所述方法所获得的最终产品的装饰表面具有以下缺点：油墨印刷的片上会出现不美观的裂纹，三维制品包含锐利棱角，降低了外观的美感。另外，使用该国际专利申请中公开的方法制备的制品，通常不允许在外部应用环境中使用，具体地讲，这些制品不能满足强加于汽车制造行业的严格要求。

具体实施方式

[0006] 本发明能够为三维装饰制品的制备提供高性价比和便捷的方法。本方法还能够允许形成包括锐利棱角（例如，大约 90 度的棱角；小于 90、85、80、75、70、65、60、55、50 或 45 度的棱角；或者甚至更小的棱角）的三维装饰制品，所述制品在装饰图案中没有可见的（即，在正常的人类肉眼视力范围内）裂纹外观。另外，本方法能够允许形成被充分拉长（例如，百分伸长率最多为 120%、140%、160%、180% 或更高）后在制品上面进行装饰设计印刷的三维装饰制品，所述制品在装饰图案中没有可见的（即，在正常的人类肉眼视力范围内）裂纹外观。此外，采用本方法生产的制品可适用于外部应用环境，并且能够满足汽车制造行业中常见的性能和审美要求。

[0007] 在一个方面，本发明涉及形成具有装饰表面的制品的方法，包括：

[0008] a) 将含有可固化组合物的油墨组合物丝网印刷在可热成形的聚合物片的至少一个主表面上；

[0009] b) 固化所述可固化组合物以获得在其至少一个主表面上具有包含固化组合物的油墨的印刷的片；以及

[0010] c) 热成形印刷的片以获得装饰制品，

[0011] 其中，可固化组合物包含多异氰酸酯和含有异氰酸酯活性基团的组分，并且其中所述油墨组合物包含溶剂或溶剂混合物，所述可固化组合物在所述溶剂或溶剂混合物中可溶解或可溶混。

[0012] 本发明方法所用的制品可以是任何具有装饰表面的制品，该制品可用在摩托车或汽车行业中，特别是用作外部制品，诸如（例如），用于安装在侧面或前面的后视镜盖或壳体、支柱、摩托车油箱盖、前灯、天窗、车窗支撑件或类似的部件。该制品还能够用在例如机动车辆或其他车辆的内部。这样的车辆内部可以包括，例如，仪表板、门阱或内部门饰、视频显示器板条等等。

[0013] 与本发明方法有关的一个优点是：即使装饰制品具有复杂的部件、形状和 / 或锐利的棱角，使用所述方法获得的制品通常不会导致在制品表面的装饰图案上出现不希望看到的裂纹。所述装饰制品还能保持优良特性：柔韧性和装饰图案对聚合物片的附着性。更进一步，所得的装饰制品通常适用于外部应用环境并能满足汽车应用的需求。

[0014] 根据本发明的具体实施例，据信油墨组合物可以部分渗透到可热成形的聚合物片中，从而提高印刷油墨对可热成形片的附着性。

[0015] 丝网印刷基本上是镂花模板印刷工艺，目前可以在多种软件包的辅助下由计算机生成。其精确改变和控制油墨厚度的能力使之成为可用于多种类型塑性基底装饰的极其有用的工艺。

[0016] 在丝网印刷中，如在美国专利 No. 6, 465, 102 中所公开的，准备好丝网或镂花模板，并且将其粘结在精细编织的织物上，然后在刚性的框架内拉紧该织物。基本的丝网印刷工艺涉及，例如平板的使用，印刷时通常借助真空将基底固定在平板上。

[0017] 根据要印刷在最终制品装饰表面上的所需颜色组合的数量，本方法的步骤 a) 丝网印刷可以根据需要重复一次或多次（每种颜色一次）以获得所需的色彩齐全的装饰表面。如果印刷图案至少要在其他图案上重叠一次，为了避免由于图案堆叠太厚引起的夹层附着性问题，限制本方法步骤 a) 丝网印刷的重复次数是可取的。对同一装饰制品，限制这样的印刷图案堆叠为 5 或 6 层（即，5 或 6 次印刷工步）是可取的。

[0018] 根据本发明方法的步骤 a), 丝网印刷期间, 可用于接纳油墨的可热成形的聚合物片可以选自下列传统的热塑性聚合材料: 诸如 (例如), 聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PETG)、丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS)、热塑性聚烯烃 (TPO)、聚丙烯、丙烯酸类化合物以及它们的混合物。由于其出众的机械特性和热特性, 在汽车制造行业中, 聚碳酸酯是制造许多零件和部件的优选材料。然而, 也可以使用任何其他适合的可热成形的聚合物片。基底可以是单层结构或多层结构。

[0019] 根据本发明方法的步骤: a) 丝网印刷期间, 要印刷在可热成形的聚合物片上的油墨组合物至少包含可固化组合物和溶剂或溶剂共混物, 所述可固化组合物在所述溶剂或溶剂共混物中可溶。

[0020] 可固化组合物包含多异氰酸酯和含有异氰酸酯活性基团的化合物。适合的异氰酸酯活性基团包括羟基和氨基。在本发明的一个实施例中, 含有异氰酸酯活性基团的化合物是聚合物化合物 (例如, 聚合物多元醇)。一般来讲, 具有异氰酸酯活性基团的化合物包含至少两个 (通常至少 3 个) 异氰酸酯活性基团。具有异氰酸酯活性基团的化合物的实例包括多元醇, 具体地讲为具有羟基 (例如含有至少 3 个羟基) 的丙烯酸或异丁烯酸均聚物或共聚物。更多适合的异氰酸酯活性化合物包括: 具有异氰酸酯活性基团的聚烯烃、具有异氰酸酯基团的聚酯、具有异氰酸酯活性基团的聚氨酯等等。在结合本发明的具体实施例中, 可固化组合物包括具有异氰酸酯活性基团的己内酯或己内酯多元醇 (即, 聚己酸内酯), 具体地讲, 具有 2 个或 3 个羟基。更具体地讲, 可固化组合物能够包括衍生自己内酯单体、末端为伯羟基的聚酯多元醇。异氰酸酯活性化合物的分子量可以变化很大并且可在 500g/mol 和 500,000g/mol 之间, 例如在 1000g/mol 和 100,000g/mol 之间或在 10,000g/mol 和 80,000g/mol 之间。也可以使用简单的小分子量化合物, 诸如 (例如) 链烷二醇和链烷三醇, 诸如 (例如) 甘油、丁二醇等。通过更改可固化组合物的分子量和 / 或官能团, 能够定制油墨组合物的特性。

[0021] 基于在油墨组合物中的固体总量, 异氰酸酯活性化合物在油墨组合物中的总量通常在 1 和 20 重量%之间。典型的量通常在 2 和 15 重量%之间或在 3 和 10 重量%之间。一般来讲, 在异氰酸酯与异氰酸酯活性化合物之比相同的情况下, 异氰酸酯活性化合物的量越多, 所得固化油墨的柔韧性可能越差, 但多异氰酸酯和异氰酸酯活性化合物的种类和性质也可以影响所得柔韧性。

[0022] 用在可固化组合物中的多异氰酸酯可以是脂族或芳族。一般来讲, 多异氰酸酯化合物是二异氰酸酯或三异氰酸酯。也可以使用包含聚合物或低多异氰酸酯的化合物。还能使用不同多异氰酸酯化合物的混合物。使用多异氰酸酯化合物的混合物时, 每个分子的异氰酸酯基团的平均数量应超过 2 个 (例如至少 2.2 个或至少 2.5 个)。除了别的以外, 具体的实例包括甲苯 - 二异氰酸酯、甲苯 - 三异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛乐酮 - 二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯。可固化组合物中的多异氰酸酯化合物的量通常使得: 异氰酸酯基团的量至少等于其与组合物中异氰酸酯活性基团反应的反应计算量, 并且优选地多于异氰酸酯活性基团的量。然而, 也可以使用少于化学计算量的多异氰酸酯化合物。

[0023] 油墨组合物通常还包括合成树脂 (通常不包含异氰酸酯活性基团), 诸如 (仅作示例) 聚酯型树脂、聚碳酸酯型树脂、聚氯乙烯型树脂、丙烯酸型树脂、聚己酸内酯或类似合

成树脂。可以有利地采用合成树脂的混合物。油墨组合物通常还包括染料或颜料,以获得具有所需颜色的油墨。

[0024] 在本发明的一个具体方面,油墨组合物可以包括金属颜料和/或云母。在一个具体实施例中,油墨组合物包含内酯或聚内酯化合物,所述化合物可以具有或不具有异氰酸酯活性基团。根据本发明的适用的内酯或聚内酯化合物有利地具有从约 3 个至约 20 个碳原子。适合的内酯实例包括己内酯、叔丁基己内酯、zeta-庚内酯;delta-戊内酯;单烷基-delta-戊内酯,例如一甲基-、一乙基-和一己基-delta-戊内酯等;单烷基、二烷基和三烷基-epsilon-己内酯,例如一甲基-、一乙基-、一己基-、二甲基-、二正己基-、三甲基-、三乙基-epsilon-己内酯、5-壬基-氧杂环庚烷-2-酮、4,4,6-或 4,6,6-三甲基-氧杂环庚烷-2-酮等;5-羟甲基-氧杂环庚烷-2-酮;β-内酯,例如 β-丙内酯;β-丁内酯或新戊内酯;γ-内酯,例如 γ-丁内酯;双内酯,例如丙交酯;双丙交酯;乙交酯,例如四甲基乙交酯等;二氧杂环己酮,例如 1,4-二氧六环-2-酮、1,5-二氧杂环庚烷-2-酮等。内酯可以是旋光纯异构体或两个或更多个旋光性不同的异构体或其他混合物。特别优选的是 Epsilon-己内酯和其衍生物(例如甲基-epsilon-己内酯和其他七元环内酯)。

[0025] 与油墨组合物一起使用的适合的溶剂或溶剂共混物包括选自酮类的以下物质:诸如(例如)环己酮、异佛乐酮、双丙酮醇、苯乙酮、双异丁基酮;酯,诸如(例如)丙二醇甲醚乙酸酯、醋酸异丙氧基乙酯、二乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇丁醚乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯、乳酸乙酯、醋酸异丙氧基乙酯、醋酸乙氧基丙酯、丁二酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、乙二醇丁醚乙酸酯;以及酰胺,诸如(例如)N-甲基吡咯烷酮。还可以使用这些溶剂的混合物。

[0026] 在一个具体的实施例中,使用的溶剂是环己酮。具体地讲,据信,用环己酮作溶剂和用聚碳酸酯作可热成形的聚合物片具有以下优点:极大地提高油墨材料渗透到可热成形的聚合物片中的能力,其中油墨材料包含油墨组合物和溶剂,其中油墨组合物在溶剂中可溶。能够用于可热成形的聚合物片的聚碳酸酯材料的具体实例包括但不限于:Makrofol®聚碳酸酯片,得自拜耳股份公司(Bayer AG)(德国达姆施塔特(Darmstadt, Germany))。尤其期望(例如,对汽车应用)使用已经经过改良,能抵抗紫外线(UV)辐射引起降解的聚碳酸酯或其他可热成形的聚合物片,诸如(例如)Makrofol® TP244、Makrofol® 1099UV 或 GE Lexan SLX。当可热成形的聚合物片是透明的并且油墨图案印刷在聚合物片的背面时,其上表面(即,印刷油墨的对面)就获得了 UV 辐射保护。提供 UV 辐射保护能够显著提高印刷油墨和可热成形塑性片的耐久性。

[0027] 也可以将以下组分添加到油墨组合物中:消光剂、表面活性剂、稳定剂、增塑剂、扩充剂以及类似组分。

[0028] 油墨组合物中的固体总量可以有很大的变化,但通常在 15 重量%和 60 重量%之间,例如在 20 重量%和 45 重量%之间或在 22 和 40 重量%之间。

[0029] 油墨组合物丝网印刷在可热成形片的一个或两个主表面上。在一个具体实施例中,油墨组合物丝网印刷在可热成形片的背面,即,将限定装饰品外表面那一面的背面。在这种情况下,如果装饰制品包括图案,图案将反向印刷。在一个可供选择的实施例中,油墨组合物印刷在形成装饰制品外表面的面上,从而图案将暴露在装饰制品的表面上。在这种情况下,在印刷油墨层的顶部涂敷透明涂层通常是有利的。这样的透明涂层将起到保护层

的作用（例如，提供耐磨性），并且将典型地基于可固化组合物，例如与油墨组合物中包含的可固化组合物类似。一般来讲，也可以通过丝网印刷涂敷透明涂层，例如作为所有油墨层印刷好之后的最终印刷。还可以提供透明涂层作为覆盖印刷层以及非印刷层的连续层。根据另一个实施例，将油墨组合物印刷在可热成形片的两侧。这将允许获得可能在具体应用中期望的特殊图形效果，诸如（例如），包括被糙面印刷图案覆盖的光面印刷图案的图像或图形。

[0030] 根据本发明方法的固化工步 b)，通常涉及多异氰酸酯与含有异氰酸酯活性基团的化合物的交联反应。固化通常为热激活（例如，通过使用红外线照射印刷的片），还可以在油墨组合物中使用加速可固化组合物固化的催化剂，使得激活交联反应所需的能量减少。

[0031] 通常，根据选择的材料，固化工步涉及的热激活温度最高为 90℃、120℃或更高。期望的固化工步涉及的热激活度可以为（例如）从 30℃至 80℃或从 40℃至 60℃。可以使用多种温度特征图引发固化。另外，通常热激活应该持续足够的时间以获得所需的固化程度，使得在用后续颜色印刷时，不同的颜色不会混在一起。根据油墨组合物，该时间可以在（例如）0.5 分钟和 5 分钟之间。此外，印刷完不同颜色后，可以再采用一次热激活以完全固化油墨组合物中的可固化组合物。一般来讲，这种进一步的热激活将需要至少 30 分钟的时间，例如至少一个小时，并且可能多达几个小时。完全的固化也可能需要几天的时间（例如 3 天）。另外，在这种进一步的热激活以及固化中，可以使用较高的温度。

[0032] 然后，将印刷和固化好的片可选地堆叠并且传送到另一个位置经受热成形工步 c)。

[0033] 热成形工步 c) 通常按照以下步骤执行：将油墨印刷的片插入热成形机中，然后使用红外光或其他辐射热源对其进行加热，以使得聚合物片软化，加热操作的温度和时间取决于热成形的聚合物片的类型。

[0034] 为了使热成形工步具有一致性，将油墨印刷的片插入热成形机并且使之在其中保持在固定的位置（例如通过将其夹紧）。

[0035] 当片足够软时，可以将模具压入片的印刷面（或可选地压入非印刷面），由于片通过热成形工步获得了柔韧性，片可以紧紧贴合模具的外形，并永久地获得模具的形状。在一个具体实施例中，将片压入模具的凸模和凹模之间。通常施加真空以使得片更好地贴合模具。

[0036] 在片获得其形状后，适当地施加冷却空气以使得片变硬并且使其形状坚固。

[0037] 然后将热成形后的片从热成形机中移出，通过对其进行冲切使之经受最终整理工步（例如，使用模具冲切装置赋予其最终的形状）。

[0038] 完成的装饰制品表现出良好的抗划伤性，并且保持了对聚合物片极佳的附着性。

[0039] 本发明方法的整理工步可以另外包括一个工步：向装饰制品表面涂敷透明涂层以作为保护层，如上文所公开。

[0040] 结合以下实例进一步说明本发明，但并不旨在将本发明限制在这些实例中。

[0041] 实例

[0042] 油墨组合物材料实例 1 和 2

[0043] D7900：透光基油墨（用于准备所需颜色的油墨），可从 3M 公司商购获得。透光基油墨基于 PVC 树脂和丙烯酸类树脂，并且含有环己酮、芳族溶剂和乙二醇丁醚乙酸酯溶剂

混合物。

[0044] P1 和 P2 :颜料分散体,可从 3M 公司商购获得并且适用于同 D7900 混合。

[0045] Joncryl(tm)587 :丙烯酸多元醇,可从强生公司商购获得(美国威斯康星州斯特特范特强生聚合物有限责任公司(Johnson PolymerLLC, Sturtevant, WI 53177-0902, US))。

[0046] TONE(tm)200 :聚己酸内酯二醇,可从道氏公司(Dow)商购获得(美国密歇根州米德兰市道氏公司(Dow, Midland, Michigan 48674, US))。

[0047] HMDI :六亚甲基二异氰酸酯, Desmodur(tm)N3390BA/SN,可从拜耳公司(Bayer)商购获得(德国勒沃库森拜耳材料科学股份公司(Bayer Material Science AG, 51368 Leverkusen, Germany))。

[0048] CGS80 :稀释剂,可从 3M 公司商购获得

[0049] 根据本发明实例 1 制备的油墨组合物,具有以下组成:

[0050] a) 50 重量份 D7900 ;

[0051] b) 0 重量份颜料分散体 P1 ;

[0052] c) 0.87 重量份 Joncryl(tm)587 ;

[0053] d) 0.43 重量份 TONE(tm)200 ;

[0054] e) 0.0002 重量份二丁基锡二月硅酸酯 ;

[0055] f) 1.8 重量份 HMDI ;

[0056] g) 5.7 重量份 CGS80。

[0057] 根据本发明实例 2 制备的油墨组合物,制备方法类似于实例 1 制备的油墨组合物,但使用的是颜料分散体 P2 以获得不同颜色的油墨。

[0058] 实例 3 和实例 4 制备的油墨组合物材料

[0059] D7900 :透光基油墨(用于准备所需颜色的油墨),可从 3M 公司商购获得。透光基油墨基于 PVC 树脂和丙烯酸类树脂,并且含有环己酮、芳族溶剂和乙二醇丁醚乙酸酯溶剂混合物。

[0060] P1 和 P2 :颜料分散体,可从意大利路易斯阿根凯昂万玲珑公司(Kiian S.p.a. Luisago, Italy)商购获得,商品名:Mankounian-ArgonThermoplus49000 系列(Mankounian-Argon Thermoplus 49000 series))用于同 D7900 透光树脂混合。

[0061] Joncryl(tm)587 :丙烯酸多元醇,可从强生公司商购获得(美国威斯康星州斯特特范特强生聚合物有限责任公司(Johnson PolymerLLC, Sturtevant, WI 53177-0902, US))。

[0062] TONE(tm)200 :聚己酸内酯二醇,可从道氏公司(Dow)商购获得(美国密歇根州米德兰市道氏公司(Dow, Midland, Michigan 48674, US))。

[0063] HMDI :六亚甲基二异氰酸酯、Desmodur(tm)N 3390 BA/SN,可从拜耳公司(Bayer)商购获得(德国勒沃库森拜耳材料科学股份公司(Bayer Material Science AG, 51368 Leverkusen, Germany))。

[0064] Desmophen A450MPA/X :丙烯酸多元醇,可从拜耳公司(Bayer)商购获得(德国勒沃库森拜耳材料科学股份公司 51368(Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen, Germany))。

[0065] CGS80 :稀释剂可从 3M 公司商购获得。

[0066] 根据本发明实例 3 制备制备的油墨组合物,具有以下组成:

[0067] h) 30 重量份 D7900 透光树脂;

[0068] i) 60 重量份颜料分散体 P1;

[0069] j) 0.83 重量份 Joncryl(tm) 587;

[0070] k) 0.41 重量份 TONE(tm) 200;

[0071] l) 0.0002 重量份二丁基锡二月硅酸酯;

[0072] m) 0.4 重量份 HMDI;

[0073] n) 0.46 重量份 Desmophen A450M PA/X

[0074] o) 0.00035 重量份环烷酸锌

[0075] p) 0.000029 重量份聚二甲基硅氧烷

[0076] q) 5.7 重量份 CGS 80。

[0077] 根据本发明实例 4 制备的油墨组合物,制备方法类似于实例 3 制备的油墨组合物,但使用的是颜料分散体 P2 以获得不同颜色的油墨。

[0078] 实例 A

[0079] 1. 丝网印刷工步

[0080] 使用市售的平面丝网印刷机对具有 200 微米厚度的透光聚碳酸酯片 Makrofol(tm) (clear polycarbonate Makrofol(tm)) (可得自德国拜耳股份公司 (Bayer AG, Germany)) 进行丝网印刷。使用实例 1 和实例 2 制备的油墨组合物,通过丝网印刷的两个工步获得期望的图案。

[0081] 印刷样本在具有四个工位的平板烘箱内烘干。在每个颜色印刷之后进行此烘干工步。样本以每分钟 5.5 米的线速通过加热区。烘箱总长为约 5.5 米。四个加热区的温度如下:1 区:50℃;2 区:60℃;3 区和 4 区室温,通风,最高温度 35℃。在第二个印刷和烘干循环后,将所得印刷样本在 60℃下固化 2 小时。烘干后的油墨涂层具有的厚度大约为 6 至 10 微米。

[0082] 2. 热成形工步

[0083] 将上述获得的印刷的片放到型号为 FormaTM1200 的加农 (Cannon) 真空热成型机 (Cannon vacuum thermoformer model number FormaTM1200) (-意大利威吉瓦诺 (PV) 市 Corso Novara 大街 179 号 - 邮编 27029 (Corso Novara 179-27029 Vigevano (PV) -Italy)) 中,使印刷区域面向凹模。凹模是该热成形设备的下部件。当片变得柔韧时,真空使片与凹模的外部相贴合。聚碳酸酯热成形工艺的温度为 145℃左右 (遵循 ISO360 方法 B50)。

[0084] 然后将热成形后的样本从模具中分离。通过冲切使样本获得最终形状。

[0085] 3. 测试

[0086] 视觉检查所得的多色彩聚碳酸酯部件的印刷油墨层是否有可见的裂纹。未发现印刷图案中有裂纹。

[0087] 比较例

[0088] 反复进行实例 A,除非采用了用其他方法固化的可供选择的油墨。该油墨为 UV 固化油墨 Dirasol(tm) 916/917 (UV curable ink Dirasol(tm) 916/917),可从色丽可公司 (SERICOL) (Broadstairs, Kent CT102LE 的英国富士色丽可有限公司 (Fujifilm Sericol

UK Limited, Broadstairs, Kent CT10 2LE)) 商购获得。按上述方法施用油墨并使用制造商推荐的 UV 灯对其进行固化。

[0089] 视觉检查承载 UV 固化油墨的多色彩聚碳酸酯部件的印刷图案是否有裂纹。图案的油墨层中显现不太美观的裂纹,这些裂纹降低了图案外观的美感。

[0090] 实例 5 至实例 9 制备的油墨组合物材料

[0091] 1903 :3M(TM) 丝网印刷油墨 1903 白 (3M(TM)Screen PrintingInk 1903 White), 可得自 3M 公司 (美国明尼苏达州圣保罗 (St. Paul, Minnesota, USA))。

[0092] 3000 :Silberline SPARKLE SILVER® 3000-AR(SBR) 铝 颜 料 糊 剂 (Silberline SPARKLE SILVER® 3000-AR(SBR)Aluminum PigmentPaste) 可 得 自 新 博 来 公 司 (Silberline, Inc.) (美国宾夕法尼亚州塔玛卡镇 (Tamaqua, Pennsylvania, USA))。

[0093] 3122 :Silberline SPARKLE SILVER® 3122-AR(SBR) 铝 颜 料 糊 剂 (SPARKLE SILVER® 3122-AR(SBR)Aluminum Pigment Paste) 可得自新博来公司 (Silberline, Inc.) (美国宾夕法尼亚州塔玛卡镇 (Tamaqua, Pennsylvania, USA))。

[0094] 7900 :3M(TM) High(TM) Performance 油 墨 7900 (3M(TM) High(TM) Performance Ink, 7900), 可得自 3M 公司 (美国明尼苏达州圣保罗)。

[0095] 7922 :3M(TM) High(TM) Performance 蓝色油墨 7922 (3M(TM) High(TM) Performance blue ink, 7922), 可得自 3M 公司 (美国明尼苏达州圣保罗)。

[0096] 7937 :3M(TM) High(TM) Performance 黄色油墨 7937 (3M(TM) High(TM) Performance yellow ink, 7937), 可得自 3M 公司 (美国明尼苏达州圣保罗)。

[0097] CAPA® 2054 :聚己酸内酯二醇, 苏威公司聚己内酯部门 (SolvayCaprolactones) (英国柴郡沃灵顿市 WA46HB(Warrington, CheshireWA4 6HB, United Kingdom))。

[0098] CAPA® 3050 :聚己酸内酯, 苏威公司聚己内酯部门 (SolvayCaprolactones) (英国柴郡沃灵顿市 WA4 6HB(Warrington, CheshireWA4 6HB, United Kingdom))。

[0099] DBTDL :用于聚合异氰酸酯反应的二丁基二月桂酸锡催化剂, 可得自 PolySciences 公司 (美国宾夕法尼亚州沃灵顿 (Warrington, Pennsylvania, USA))。

[0100] 二甲苯溶剂可得自壳牌化学公司 (Shell Chemical Company) (美国德克萨斯州休斯顿 (Houston, Texas, USA))。

[0101] N-100 :基于六亚甲基二异氰酸酯 (HMDI) 的 DESMODUR N 100 脂肪族多异氰酸酯树脂, 可得自拜耳材料科学有限责任公司 (BayerMaterial Science LLC) (美国宾夕法尼亚州匹兹堡)。

[0102] Tone(TM) 240 :聚己酸内酯二醇, 道氏化学公司 (Dow ChemicalCompany) (美国密歇根州米德兰市 (Midland, Michigan, USA))。

[0103] HMDI :六亚甲基二异氰酸酯, Desmodur (tm) N3390BA/SN, 可从拜耳公司 (Bayer) 商购获得 (德国勒沃库森拜耳材料科学股份公司 51368 (Bayer Material Science AG, 51368 Leverkusen, Germany))。

[0104] 通过混合表 1 指定的对应组分, 制备实例 5 至实例 9 的每种油墨制剂。使用二乙二醇乙醚醋酸酯 (可得自伊士曼化学公司 (EastmanChemical Company) - 美国田纳西州金斯波特 (Kingsport, Tennessee, USA)) 将每个实例的组合物稀释至粘度大约为 2000cps。然后将每种制剂丝网印刷在 1000 微米厚的 Makrofol® 2099UV 聚碳酸酯片上 (可得自拜耳股

份公司 (BayerAG) – 德国达姆施塔特 (Darmstadt, Germany))。以 25mm×25mm 方格的棋盘图案印刷油墨。印刷后,片在鼓风烘箱内以 85℃ 的温度烘干 30 分钟。然后对片进行上述热成形。

[0105] 通过测量热成形后方格图案每条边的长度变化来计算热成形期间每个样本的百分伸长率。百分伸长率的定义是:新尺寸 / 原始尺寸 × 100。

[0106] 检查百分伸长率最接近 120%、140%、160% 和 180% 的丝网印刷方格,并评定伸长后每个已检查印刷油墨方格上的胁迫效应(即,它们的外观)。检查样本是否有如下油墨外观变化:颜色变化、小孔和裂纹。使用 9、3、1 和 0 评价体系评定方格外观的变化。对热成形后外观变化很小或没有变化的方格,评级为 9。对热成形后外观具有可以接受的(即,有限的颜色变化、有限的小孔但没有可见的裂纹)变化的方格,评级为 3。对热成形后外观具有不可接受的(即,明显的颜色变化,大孔但没有可见的裂纹)变化,评级为 1。对热成形后表现出可见裂纹的油墨方格,评级为 0。结果如以下表 1 所示。

[0107] 表 1。

[0108]

组分	实例 (数量为重量份数)				
	5	6	7	8	9
7900	76.00	76.00	76.00	---	20.00
7922	16.00	16.00	16.00	---	---
7937	---	---	---	---	80
3122	5.00	5.00	5.00	---	---
3000	3.00	3.00	3.00	---	---
1903	---	---	---	100	---
DBTDL, 10%溶于二甲苯	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Tone™ 240	---	---	5.00	5	34.19
CAPA® 2054	5.00	---	---	---	---
CAPA® 3050	---	5.00	---	---	---
Admix770	---	---	---	---	---
N-75	---	---	---	---	---
HMDI	1.08	5.97	1.00	1	---
N-100	---	---	---	---	6.38
伸长性					
120%	3	9	9	3	3
140%	1	3	3	3	3
160%	0	3	1	1	3
>180%	0	3	1	1	1