



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102459433 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 201080033123. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 05. 20

C08J 7/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09D 7/12 (2006. 01)

61/179, 872 2009. 05. 20 US

C08L 75/04 (2006. 01)

C08L 27/06 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 01. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/035595 2010. 05. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02010/135545 EN 2010. 11. 25

(71) 申请人 艾利丹尼森公司

地址 美国, 加利福尼亚州

(72) 发明人 M·K·施 D·L·郝谷因 K·李

P·玛利亚 R·L·赛德特

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 赵蓉民

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 9 页

(54) 发明名称

表面处理的膜和 / 或层压片

(57) 摘要

公开了保护性的塑料膜和 / 或层压片的表面处理。合适地, 该表面处理包括用可固化涂层制剂涂布塑料膜或层压片的主表面, 其中涂层成分的一种或多种至少部分地扩散或迁移入塑料膜或塑料层压片。涂层成分的迁移产生了从塑料膜至涂层的逐步过渡层并导致独特的性质。任选地, 表面处理的塑料膜被层压至涂布有压敏粘合剂 (PSA) 的剥离衬垫, 以形成上述层压片。



1. 一种保护片,包括:
塑料膜,和
表面处理,其包括作为涂层制剂而被施加到所述塑料膜的主表面的一种或多种成分,其中所述一种或多种涂层成分至少部分地扩散入所述塑料膜。
2. 根据权利要求 1 所述的保护片,其中所述塑料膜在室温下是可伸长的 / 可拉伸的。
3. 根据权利要求 2 所述的保护片,其中所述塑料膜为聚氨酯 (PU) 膜。
4. 根据权利要求 2 所述的保护片,其中所述塑料膜为聚氯乙烯 (PVC) 膜。
5. 根据权利要求 1 所述的保护片,其中所述涂层制剂为溶剂基的。
6. 根据权利要求 1 所述的涂层制剂,其中所述涂层制剂是辐射可固化的。
7. 根据权利要求 1 所述的涂层制剂,其中所述涂层制剂是热可固化的。
8. 根据权利要求 1 所述的涂层制剂,其中所述涂层制剂是辐射可固化的和热可固化的。
9. 根据权利要求 1 所述的涂层制剂,其中所述涂层制剂包含纳米尺寸的颗粒,其包括纳米尺寸的有机颗粒、纳米尺寸的无机颗粒或纳米尺寸的有机 - 无机混合颗粒的至少一种。
10. 根据权利要求 6 所述的涂层制剂,其中所述涂层制剂包括脂肪族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯。
11. 根据权利要求 9 所述的涂层制剂,其中所述涂层制剂包含来自硅倍半氧烷化合物的材料。
12. 根据权利要求 5 所述的涂层溶液,其中所述溶剂包含甲基异丁基酮、甲基乙基酮或异丙醇的至少一种。
13. 根据权利要求 1 所述的保护片,其中在所述表面处理后,将所述涂层和膜分成分离的不同层的限定界线不存在。
14. 根据权利要求 3 所述的保护片,其中所述涂层制剂扩散入带有一种或多种涂层成分的 PU 膜。
15. 根据权利要求 1 所述的保护片,其中所述涂层成分的至少 10% 扩散入所述塑料膜。
16. 根据权利要求 1 所述的保护片,其中所述涂层成分的至少 20% 扩散入所述塑料膜。
17. 根据权利要求 1 所述的保护片,其中所述涂层成分的至少 30% 扩散入所述塑料膜。
18. 根据权利要求 1 所述的保护片,其中所述涂层成分的至少 40% 扩散入所述塑料膜。
19. 根据权利要求 1 所述的保护片,其中所述涂层成分的至少 50% 扩散入所述塑料膜。
20. 根据权利要求 1 所述的保护片,其中扩散入所述塑料膜的所述涂层成分的浓度随进入所述塑料膜的深度而逐步降低。
21. 根据权利要求 1 所述的保护片,其中对于所述塑料膜上的涂层,涂层成分扩散入所述塑料膜产生了不同于起始涂层组成的新的组成。
22. 根据权利要求 2 所述的保护片,其中所述膜在用所述涂层处理后能承受至少 25% 伸长而不破坏。
23. 根据权利要求 2 所述的保护片,其中所述膜在用所述涂层处理后能承受至少 50% 伸长而不破坏。
24. 根据权利要求 2 所述的保护片,其中所述膜在用所述涂层处理后能承受至少 75%

伸长而不破坏。

25. 根据权利要求 2 所述的保护片,其中所述膜在用所述涂层处理后能承受至少 100% 伸长而不破坏。

26. 一种层压片,其由根据权利要求 1 所述的保护片构造。

27. 根据权利要求 27 所述的层压片,其中所述保护片被层压至涂布有压敏粘合剂 (PSA) 的剥离衬垫。

28. 根据权利要求 27 所述的层压片,其中所述保护片是自卷的并且没有剥离衬垫。

29. 根据权利要求 27 所述的层压片,其中所述保护片被层压至基本上无粘合剂的用于将所述层压片固定到物体表面的功能层。

30. 根据权利要求 3 所述的保护片,其中所述涂层溶液扩散入所述 PU 膜至少 $25\text{ }\mu\text{m}$ 。

31. 根据权利要求 3 所述的保护片,其中保留在所述 PU 膜主表面上的所述涂层的厚度小于或等于大约 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

32. 根据权利要求 3 所述的保护片,其中保留在所述 PU 膜主表面上的所述涂层的厚度在大约 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 和大约 $3\text{ }\mu\text{m}$ 之间。

33. 根据权利要求 3 所述的保护片,其中保留在所述 PU 膜主表面上的所述涂层的厚度在大约 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 和大约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 之间。

34. 根据权利要求 3 所述的保护片,其中所述涂层溶液的湿涂层重量在大约 0.1 微米和大约 $25\text{ }\mu\text{m}$ 之间。

35. 根据权利要求 6 所述的保护片,其中对于固化辐射而言,所述塑料膜是至少部分透明的。

表面处理的膜和 / 或层压片

技术领域

[0001] 一般而言,本发明主题涉及保护性的膜和 / 或层压片领域。尤其涉及可用于保护各种表面的粘合片,在各种表面上施加粘合片,例如汽车车身、消费型电子产品的表面,并且因此本说明书对其进行了具体提及。然而,应当理解本发明主题的方面也可同样地容易用于其他类似应用。

背景技术

[0002] 各种类型的保护性的膜和 / 或层压片一般都是已知的。例如,授权给 Fuchs 的美国专利号 6,383,644 公开了一种这样的多层片。另外,公布的 McGuire 的美国专利申请(公布号:US 2008/0286576A1)也公开了多层保护片。前述两篇参考文献在此通过引用以其全文并入。

[0003] 尽管现有技术尝试开发保护性的膜和 / 或层压片,但仍期望与一个或多个评价标准一致地适当表现的保护性的膜和 / 或层压片,例如,所述评价标准如:良好的耐化学性、良好的抗划伤性和抗冲击性、不粘结和不润湿性质、良好的耐污染性、抗涂鸦和防污性质、良好的耐气候性、随时间低程度变黄、用于透明(see-through)应用的良好光学透明度、贴合非平面表面的高度柔性等。

[0004] 因此,公开了新型和 / 或改进的保护性的膜和 / 或层压片,其解决了以上提及的问题(一个或多个)和 / 或其他问题。

发明内容

[0005] 根据一个实施方式,提供了表面处理的保护性的膜或层压片。

[0006] 根据另一个实施方式,提供了用于表面处理保护性的膜或层压片的方法。

[0007] 在此公开的本发明主题的很多优点和益处将在阅读和理解本说明书后,对本领域普通技术人员是显而易见的。

附图说明

[0008] 在此公开的本发明主题可采取多种组件和组件组合,以及多个步骤和步骤组合的形式。附图仅是为了说明优选实施方式,并且不应被理解为限制性的。此外,应当理解附图可不必按照比例。

[0009] 图 1 为图示说明,其显示了根据本发明主题方面的表面处理的膜和 / 或层压片的示例性结构。

[0010] 图 2 为图表,其显示了用根据本发明主题和比较实施例制备的示例性处理溶液处理的数个试验样品膜中每一个的测量的 60 度光泽值。

[0011] 图 3 为图表,其显示了用根据本发明主题和比较实施例制备的示例性处理溶液处理的数个试验样品膜中每一个在暴露于使用过的马达油试验后测量的 b 值。

[0012] 图 4 为图表,其显示了用根据本发明主题和比较实施例制备的示例性处理溶液处

理的数个试验样品膜中每一个在暴露于使用过的马达油试验后测量的 b 值。

[0013] 图 5 为图表,其显示了用根据本发明主题和比较实施例制备的示例性处理溶液处理的数个试验样品膜中每一个的测量的 100% 伸长下的拉伸应力。

[0014] 图 6 为图表,其显示了用根据本发明主题和比较实施例制备的示例性处理溶液处理的数个试验样品膜中每一个在暴露于老化试验机试验后测量的 Δb 和 ΔE 值。

[0015] 图 7 为图表,其显示了具有和不具有硬涂层的不同塑料膜的铅笔硬度和拉伸性。

[0016] 图 8 为图表,其显示了用根据本发明主题和比较实施例制备的示例性处理溶液处理的数个试验样品膜中的每一个在暴露于使用过的马达油试验后测量的 b 值。

[0017] 图 9 为图表,其显示了用根据本发明主题和比较实施例制备的示例性处理溶液处理的数个试验样品膜中每一个的测量的 100% 伸长下的拉伸应力。

[0018] 图 10 为显微照片,其显示了用根据本发明主题制备的示例性处理溶液处理的比较样品膜。

[0019] 图 11 为显微照片,其显示了用根据本发明主题制备的示例性处理溶液处理的示例性样品膜。

[0020] 图 12 为图表,其显示了与根据本发明主题制备的示例性处理溶液相关的光谱分析峰的相对强度,该相对强度作为进入接受处理的示例性膜的深度的函数。

[0021] 实施方式详述

[0022] 为了清楚和简化,本说明书应该涉及本领域普遍已知的结构性和 / 或功能性要素、相关标准和 / 或方案和其他部分而不用对它们的构造或操作进一步详细解释,除了根据和 / 或为了适应本文提供的优选实施方式 (一个或多个) 而已经对其修改或改变的情况以外。

[0023] 一般来说,本说明书公开了新型保护性的膜或层压片,其具有至少一个用合适材料处理的塑料基底的主表面,以提高保护性的膜或层压片的性质,同时保留足够部分的原始塑料基底性质,如柔性和 / 或伸长性。具体来说,在此提出的表面处理不同于其他传统表面涂布,因为在该表面处理期间施加的大部分材料没有最终保持在如此处理的下层膜或层压片的上表面上延伸或定位在该上表面上或溢出 (proud) 该上表面。也就是说,在该表面处理期间施加的涂层材料明显渗入下层膜 / 层压片的基体和 / 或填充下层膜 / 层压片的粗糙表面上的低谷或凹陷,而不是在下层膜或层压片上形成具有明确界定界线的大的不同层 (largely distinct layer)。在表面处理中可使用的涂层材料通常包括溶剂基的涂层溶液或分散液。涂层溶液指透明液体,其中涂层成分完全溶解在有机溶剂或水中,或它们的大小小于可见光的波长并且不散射光。纳米尺寸的颗粒通常落入该后一类别。涂层分散液指出现云雾状的涂层液体,因为涂层成分不能完全溶解在有机溶剂或水中,或它们的大小大于可见光的波长并且散射光。

[0024] 实际上,溶剂用于膨胀下层膜或基底材料的基体,以便于一种或多种涂层成分渗入膜或基底。合适地,选择溶剂与以该方式选择的膜或基底材料相容,并且例如基于物理大小和 / 或其他适当的性质同样选择涂层材料,以根据膜材料和选择的溶剂,实现期望的渗入。优选地,除了溶剂以外,在表面处理中使用的涂层材料还包括以下可固化成分中的一种或多种:单体和低聚物,如辐射可固化 (电子束、 γ 辐射或同时包括自由基或阳离子的紫外线) 或热可固化的单体和低聚物,添加剂如表面活性剂和消泡剂,和小颗粒的有机化合物、

无机化合物或混合有机-无机化合物。这些材料的尺寸较小,并且容易渗入塑料膜或层压片的基体。优选地,单体或低聚物或颗粒的大小小于 $10\text{ }\mu\text{m}$,更优选地小于 $5\text{ }\mu\text{m}$,和甚至更优选地小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0025] 在一个特别合适的实施方式中,在表面处理中使用的涂层材料包括 POSS(多面体低聚硅倍半氧烷(silsesquioxane))或其他类似的纳米结构的有机-无机混合材料。例如,合适的硅倍半氧烷衍生物在 Morimoto 等 2007 年 6 月 26 日授权的美国专利 7,235,619 号和 Ito 等 2006 年 5 月 30 日授权的美国专利 7,053,167 号中公开,两者在此通过引用以其全文并入。具有不同官能度的 POSS 材料从 Hybrid Plastics Inc. (Hattiesburg, MS) 可得。

[0026] 在一个实施方式中,在此提出的表面处理包括以溶剂基的 UV(紫外线)可固化溶液的形式施加 POSS 材料至下层基底或膜上。更具体地,根据第一实例处理材料,该溶液包含溶解在 MIBK(甲基异丁基酮)溶剂中具有 40% 固体荷载量的硅倍半氧烷化合物。例如,一种这样的合适溶液由 Chisso Corporation(Osaka, Japan) 制造并以商品名 Sila-MaxTM 销售。用这样的溶液处理的表面显示了低表面能量(例如,大约 21.8 mN/cm),其产生良好的耐化学性,同时提供附加的性质,如不粘结和不润湿性质、抗涂鸦和防污性质和也有助于良好抗划伤性和抗冲击性的低摩擦系数。第一实例处理材料具备优异的光学透明度,例如,具有小于大约 1% 雾度,其对于要求透明性质的应用是有优势的。例如,当涂布到低孔隙率如聚酯或聚碳酸酯的膜上时,第一实例处理材料也具备高表面硬度(例如,大约 3H 铅笔硬度),这使其高度抗冲击性并很适于例如汽车车身、消费型电子产品和其他产品的表面保护。

[0027] 当合适的、可伸长的聚合膜如本文所述进行表面处理(例如,使用第一实例处理材料)——如通过照相凹版印刷涂布、喷涂、胶版印刷、狭缝模具涂布(slot die coating)、辊涂或其他合适的方法,由于处理材料使膜表面光滑,膜或层压片很大程度保持了显著的伸长性和改善的光学透明度。另外,观察到耐化学性的重大改善,例如,对使用过的马达油和对用于汽车车身清洁的化学品的抗性。这些性质使处理的膜和/或层压片非常有益于如此应用——其中膜或层压片被施加到具有弯曲表面和/或其他复杂几何形状(即,非平面表面)的物体上。例如,当表面处理的膜或层压片被用作施加到汽车车身表面上的保护片(例如,保护其上的油漆或罩面漆(finish)免受划伤和污染)时,当膜或层压片贴合汽车车身外形时,通常获得了更令人满意的外观和/或其他益处。当然,在可选实施方式中,例如如在此所述的其他涂层材料也可任选地用于表面处理。

[0028] 任选地,在此描述的表面处理可被应用到任何合适的基底上,例如包括刚性和柔性的或可伸长的基底。基底例子包括但不限于塑料、玻璃、金属、陶瓷、木头、复合材料等。然而,对于作为待施加到复杂几何形状、弯曲表面的保护片的应用和/或通常受益于高贴合性的其他应用(例如,如用于汽车车身表面的保护片),柔性塑料膜基底是有利的。这样的塑料膜包括但不限于例如聚氨酯、聚氯乙烯、聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚硅氧烷等。在一个实施方式中,厚度大约 150 至 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的聚氨酯(PU)膜特别适于这样的应用。例如,已经发现以下是可接受的:由 Deerfield Urethane, Inc. (Whately, Massachusetts) 制造并以商品名 Dureflex® 销售的聚氨酯膜(在此被称为第一样品或示例性膜材料),和由 Argotec, Inc. (Greenfield, Massachusetts) 制造并以商品名 ARGOTHANE® 销售的聚氨酯膜(在此被称为第二样品或示例性膜材料)。明显地,聚氨酯膜的弹性性质也提供了

有益于最终膜或层压片抗冲击性的附加缓冲。

[0029] 图 1 图解了根据本发明主题方面的合适结构。在图解的实施方式中,塑料膜 10 被层压到涂布有压敏粘合剂 (PSA) 14 的剥离衬垫 12 上。如所显示的,参考数字 16 表示经由用在此公开的涂层材料对塑料膜 10 表面处理所产生的表面。合适地,如以上所讨论的,膜 10 任选地为 PU 膜。如从图 1 可见,合适的膜 10 的表面处理产生了表面 16,其相对于膜 10 不是不同层。也就是说,在表面 16 和膜 10 之间没有严格限定的将两者分开成另外不同层的边界。更确切地,表面 16 通过化学处理膜 10 形成,以便材料组成从一种材料逐步过渡到下一材料。

[0030] 涂层材料的逐步过渡特性大大有助于保留膜的柔性 / 伸长性。通常地,两种机制可用于解释该逐步过渡。首先,选择与聚氨酯膜具有良好相容性的涂层溶剂。因此,溶剂膨胀聚氨酯膜并携带来自表面处理的固体涂层材料进入聚氨酯膜基体内。在 PU 膜基体中包含来自该处理的涂层固体增加了下层表面的密度。其次,像所有塑料材料那样,PU 膜最外层表面在纳米等级上通常是粗糙的。用涂层材料处理后,低谷区被填充了涂层材料,这也有益地产生更光滑的表面。在任何情况下,至少部分由于这两种作用,如在放大下可见的,来自处理的涂层材料——保留在下层基底材料的上表面以上或溢出该上表面——的厚度和 / 或量就用于施加处理材料的涂层重量而言相对较小,实际上,在一些实施方式中,其可以甚至是察觉不到的。

[0031] 涂层成分扩散或迁移到塑料膜中的能力取决于很多因素,如涂层成分的物理大小、与塑料膜的相容性等。较小尺寸和 / 或与塑料膜具有良好亲和性的涂层成分将比较大的和 / 或具有弱亲和性的组分扩散得更快。因为典型涂层制剂包含大小和 / 或与塑料膜的亲和性 / 相容性不相同的几种成分,已经扩散 / 迁移至塑料膜中的涂层材料的组成可大大地不同于起始制剂的组成。这又导致保持在塑料膜之上的涂层的新组成,该组成也不同于起始涂层制剂的组成。

[0032] 合适地,在一个实施方式中,表面处理包括以大约 0.1 至 25 μm 范围内的干燥涂层厚度施加表面处理材料。在另一个实施方式中,表面处理包括以大约 1 至 15 μm 范围内的干燥涂层厚度施加表面处理材料。还在另一个实例中,表面处理包括以大约 4 至 10 μm 范围内的干燥涂层厚度施加表面处理材料。在任何情况下,所得涂层材料的厚度大大小于所施加的涂层体积,所述涂层材料可区别于基底材料的上表面和 / 或保持在基底材料的上表面上延伸或处于溢出基底材料的上表面。

[0033] 此外,上述两种作用至少部分地导致保持在下层基底上表面之上的表面处理材料的厚度相对薄。因此,该相对薄的厚度,连同逐步过渡特性一起,有利于以下事实:处理的膜或层压片的柔性和 / 或伸长性在很大程度上被保留,即使由于它们相对高的表面硬度,处理材料(例如,如 Silia-Max™)仅对于刚性表面应用是更加普遍已知的。例如,在一个实施方式中,在此公开的处理的膜或层压片承受至少 20% 伸长而不破坏(即,破裂、断裂、发白(clouding)等)。还在另一个实施方式中,在此公开的处理的膜或层压片承受至少 50% 伸长而不破坏。仍然另一个实施方式中,在此公开的处理的膜或层压片承受至少 80% 伸长而不破坏。然而,取决于用于表面处理的材料的涂层重量、固化的量和 / 或类型、下层基膜的组成和其他因素,可实现上至大约 150% 或甚至 300% 的伸长,而不破坏处理的层压片 / 膜。通常,较低涂层重量和 / 或较高渗入塑料膜产生较高的伸长性。如在这方面所使用的,破坏

指透明度开始损失和 / 或雾度增加,例如,如由破裂、起雾或变白所显示的。

[0034] 两种上述作用也倾向于提高所得结构的表面反射率和光泽水平,例如,如对于用第一示例性处理溶液处理的 150 μm 厚Dureflex® PU 膜而言,通过雾度%降低(见表 1)和光泽值增加(见图 2)所说明的。在剥离 PET 载体后,在 PU 膜上进行雾度%测量。对于光泽测量,PU 膜保留在 PET 载体上。

[0035] 表 1

[0036]	样品	雾度%
	未处理的 150 μm 厚的第一样品膜(对照)	2.77
	用 5 μm 涂层重量的第一示例性处理溶液处理的 150 μm 厚的第一样品膜	2.03
	用 10 μm 涂层重量的第一示例性处理溶液处理的 150 μm 厚的第一样品膜	1.91
	未处理的 150 μm 厚第二样品膜(对照)	1.70
	用 10 μm 涂层重量的第一示例性处理溶液处理的 150 μm 厚的第二样品膜	1.59

[0037] 图 2 说明了用以 60 度入射角施加的照明进行的光泽值测量。所列举样品代表用以指出的各自涂层重量施加的第一示例性处理溶液处理的 150 μm 厚的第一样品膜。所列举的对照样品是未处理的。

[0038] 处理材料的逐步过渡也起到“硬化”表面的作用,其又可帮助消除经常在柔性膜上观察到的“橙皮”效果的外观。

[0039] 另外,进行不同的试验,以评估根据本文提供一种或多种实施方式处理的膜和 / 或层压片样品表面的耐污染性。这些试验包括使样品经历各种污染和 / 或弄脏材料和 / 或条件,例如,如马达油、HCL、屋顶沥青、用于试验地毯的染剂混合物等。

[0040] 在一个示例性实验中,被层压至剥离衬垫上 (PSA) 的 150 μm 厚的第一样品膜用在此公开的 5 μm 和 15 μm (湿厚度) 涂层重量的第一示例性处理材料,即 Sila-Max™ 涂层材料表面处理。表面处理的样品在大约 80℃ 下、在热炉中干燥大约 3 至 5 分钟,并且利用具有 206mJ/cm² 辐射能量的汞灯、以 100 英尺 /min 的速度通过 UV 辐射进一步固化。在固化后,移除剥离衬垫,并将表面处理的 PU 膜经由 PSA 层附连到铝 (Al) 板上。为了模拟暴露于来自驾驶环境路面的空中马达油和灰尘,携带制备样品的 Al 板与用于比较的目前商业可得的产品一起浸入使用过的马达油 (Pennzoil, 10W30) 48 小时。在 48 小时试验期后,将样品从使用过的马达油中取出并彻底用洗涤剂和清水清洗。检查表面处理的膜样品并与目前的商业产品比较,以评估由于使用过的马达油试验引起颜色的任何变化 (变黄)。图 3 说明了在使样品经历上述使用过的马达油试验后,Lab 色标上样品的测量 b 值。所列举的样品代表以指出的各自涂层重量施加的第一示例性处理溶液处理的 150 μm PU 膜。所列举的对照样品是未处理的。也列出的是用于比较的标为产品 -1、产品 -2 和产品 -3 的商业可得产品。尽

管对于商业产品和未处理的 PU 膜,观察到显著的颜色变化(即,变黄和/或污染),但对于用第一示例性处理溶液处理的 PU 膜,观察到很小的颜色变化。

[0041] 在另一个实验中,第一和第二示例性膜的 150 μm 厚样品用第一示例性处理溶液进行处理,其中湿厚度涂层重量从 15 μm 下至 5 μm 。样品随后在大约 80°C 下干燥大约 3 至 5 分钟,并且利用具有 206mJ/cm² 辐射能量的汞灯、以 100 英尺/min 的速度通过 UV 进一步固化。按照相同的步骤,在使用过的马达油中再一次试验处理的样品。对照和处理的 PU 样品的 b 值都在图 4 中示出。第一和第二示例性膜的对照样品具有相当的 b 值,在用第一示例性处理溶液处理后,所述 b 值显著降低。即使具有 5 μm 湿涂层厚度,处理的样品也比所测试的商业产品表现得好多。通过将涂层厚度从 5 μm 增加到 10 μm ,b 值轻微降低,所述 10 μm 样品与 15 μm 样品具有几乎相同的 b 值。

[0042] 图 4 图解了在使样品经历上述使用过的马达油试验后,Lab 色标上样品的测量 b 值。所列举的样品代表根据以指出的各自涂层重量施加的第一示例性处理溶液处理的——如所指出的——示例性膜 1 和 2 的 150 μm 厚的膜。所列举的对照样品是未处理的。

[0043] 在下表面上具有 50 μm 厚 PSA 层的 150 μm 厚第一示例性膜的柔性,用 15 μm 湿涂层重量的第一示例性处理溶液进行处理。在处理,测量在 100% 伸长下的拉伸应力,以评估其贴合性。为了比较,也测量商业产品的拉伸性能并在图 5 中标绘。商业产品的结果被标记为产品 -1、产品 -2 和产品 -3,并且未处理的 150 μm 厚的第一示例性膜(即,对照)的结果也被示出。

[0044] 由于其高的柔性和薄的涂层厚度,根据本发明主题方面的表面处理的膜样品显示了在 100% 伸长下的应力,该应力:(i) 与商业可得比较样品产品 -1 的应力相当,(ii) 稍低于商业可得比较样品产品 -2 的应力,和 (iii) 稍高于商业可得的比较样品产品 -3 的应力。

[0045] 也利用适当的试验方法——即由 ASTM International 建立的改进的 ASTM D968-93 评估了在下表面上具有 PSA 层的表面处理的第一示例性膜的抗冲击性,ASTM International 原先被称为美国测试与材料协会(American Society for Testing and Material)(ASTM)。更具体地,如下制备和测试样品。首先移除层压片的剥离衬垫,并且将表面处理的 PU 膜通过 PSA 层层压至 A1 板。为了模拟暴露于驾驶环境的空中石块和碎片,将 A1 板牢固地安装到重的金属支撑物上。具有颗粒大小为直径 3/8 至 1/2 英寸的五磅砂子混合物被用作冲击材料。从 3 米长和 0.5 英寸直径的不锈钢管的顶部倾倒该砂子混合物。砂子颗粒获得速度,并且在离开管后,撞击在携带样品的 A1 板上,该铝板位于距离管底 3 英寸的位置处并以 45 度角定位。在所有砂子混合物从管中流出后,从重的金属支撑物上移出 A1 板。在吹走任何松散附着的灰尘和/或其他颗粒后,检查样品的冲击区域并与已经经历相同试验的目前可得的商业产品比较。该结果表明,表面处理的样品的抗冲击性可与商业可得的产品相当。

[0046] 另外,在根据在此公开的一种或多种实施方式表面处理的膜和/或层压片样品上进行传统砂石磨损试验器试验。该样品通过了根据工业可接受标准进行的该试验。

[0047] 另外,为了模拟暴露于阳光,在用 15 μm 湿涂层重量的第一示例性处理溶液处理的 150 μm 厚的第一示例性膜样品上进行 UV 氙老化试验机试验。商业产品(即,产品 -1、产品 -2 和产品 -3)也与第一示例性膜的未处理样品(即,对照)一起进行试验。在暴露于试验之前和之后,测量 b* 值的变化(Δb^*)和总颜色的变化(ΔE)。如图 6 中所示,在 2000 小

时后,观察到所有样品非常小的变化。实际上,如果完全靠人眼,则任何低于 1.0 的颜色变化都是几乎不可察觉的。

[0048] 根据来自制造商的技术数据,第一示例性处理溶液(即,Sila Max™ 涂层)具有 3H 铅笔硬度。在另一方面,第一和第二示例性 PU 膜具有大约 3B 的铅笔硬度,其低于上述涂层几个等级。然而,当 PU 膜用第一示例性涂层溶液进行处理时,处理的 PU 膜基本上保留了其柔性并保持为可拉伸的。在现有技术中,这样矛盾的性质在很大程度上是出乎意料和 / 或未被发现的。图 7 中比较了具有或不具有硬涂层的不同塑料膜的硬度和拉伸性。这里,术语“拉伸性”意味着塑料膜可在室温下通过手被拉长而不破坏。商业可得的可拉伸塑料膜如 PU、聚氯乙烯、橡胶和聚烯烃,都具有非常软的表面。较硬表面的塑料膜如丙烯酸和聚碳酸酯是不可拉伸的。根据本发明主题方面的处理的 PU 膜有效地将非常硬的表面与非常软的塑料核相结合,这是从软的 PU 至非常硬的涂层的逐步过渡的结果。涂层材料渗入塑料膜或层压片也产生其他所需的益处,如强粘合。当在拉伸或不拉伸的情况下,使涂布的膜经历弯曲或必须贴合不规则表面时,该粘合特别重要。

[0049] 还在另一个实施方式中,PU 膜表面用热可固化的处理溶液进行处理。这些溶液的中每一种都包含两部分,即,在 MEK(甲基乙基酮)和 IPA(异丙醇)的共溶剂中具有 10% 固体的树脂溶液,和相应的固化剂。第一热可固化处理溶液的树脂溶液具有 0.90mPa. S 的粘度,并且第二热可固化处理溶液的树脂溶液具有 0.93mPa. S 的粘度。两种固化剂都为白色固体粉末。通过将 0.5wt 份的固化剂混合到 100wt 份的树脂溶液中制备热可固化的涂层溶液。为了获得具有高光学透明度的涂层,推荐涂层的干厚度小于 1 μ m,因为较厚的涂层导致较高的雾度%。

[0050] 150 μ m 厚的第一和第二示例性膜样品都用上述两种热可固化处理溶液进行处理,湿涂层厚度为 10 μ m。样品随后在大约 60℃ 下最初干燥大约 3 至 5 分钟,以去除溶剂,随后在大约 120℃ 下热固化大约 1 分钟。对表面处理的膜与未处理的对照样品一起评估对使用过的马达油的抗性和贴合性。结果在表 2 中示出。

[0051] 表 2

[0052]

样品	在 100%伸长下的拉伸强度 [N/mm ²]	在 100%伸长下的外观	b 值(在使用过的马达油试验后)
未处理的第一示例性膜(对照)	9.4	透明	26.0
用第一热可固化处理溶液处理的第一示例性膜	6.0	透明	4.7
用第二热可固化处理溶液处理的第一示例性膜	5.9	透明	13.0
未处理的第二示例性膜(对照)	10.2	透明	26.0
用第一热可固化处理溶液处理的第二示例性膜	6.2	透明	1.4
用第二热可固化处理溶液处理的第二示例性膜	5.6	透明	2.1

[0053] 如表 2 中所示,通过用两种热可固化的处理溶液进行处理,显著降低了在 100%伸长下的拉伸强度,这导致了贴合性的改善。在 100%伸长后,明显没有光学透明度的变化。如由在使用过的马达油试验中它们的性能所显示的,在用两种热可固化的处理溶液进行处理后显著改善了两种示例性膜的污染抗性,第二示例性膜的改善大于第一示例性膜的改善。

[0054] 如表 3 中所示,由于处理材料的低表面能量,用第一示例性处理溶液处理的 PU 膜也显示了表面能量显著降低。实际上,第一示例性处理溶液的性质之一是处理的表面显示了纳米颗粒的跨越厚度的浓度梯度,更多纳米颗粒位于最外表面上,而不是下层表面中。推测,在涂布过程期间,纳米颗粒在固化前迁移至上表面并在固化后被锁定在适当的位置中。低表面能量成分向表面的迁移与具有最小化表面能量倾向的自然力相关。由在此描述的表面处理产生的 PU 膜的低表面能量提供了优异的剥离表面。

[0055] 表 3

[0056]

样品	总表面能量 [mN/cm]	极性成分 [mN/cm]	非极性成分 [mN/cm]
未处理的第二示例性膜(对照)	40.1	34.6	5.5
用 10 μ m 湿涂层重量的第一示例性处理溶液处理的第二示例性膜	22.1	21.0	1.1

[0057] 通过接触角测量获得表 3 示出的表面能量。在 NRL 接触角测角计 (NRL Contact Angle Goniometer) 上并利用 D. I. 水和磷酸三甲苯酯 (TCP) 测试液体进行测量。利用几何平均模型计算表面能量值。对照 PU 膜具有 40.1mN/cm 的总表面能量, 极性成分为 34.6mN/cm, 非极性成分为 5.5mN/cm。在用第一示例性处理溶液进行处理后, 总表面能量显著降低, 极性成分的降低大于非极性成分。

[0058] 低表面能量性质允许处理的膜成为自卷的 (self-wound)、包括经由表面处理产生的表面、塑料基底和 PSA 层的带状层压片。以这种方式, 将剥离衬垫或背衬片 (backing sheet) 从例如在图 1 中示出的结构中去除。因此, 这同时降低了成本并消除了剥离衬垫或其他相似背衬材料的浪费。

[0059] 在另一个实施方式中, 表面处理包括第一示例性处理溶液和脂肪族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯的复合材料。在一个实例中, 通过将第一示例性处理溶液与脂肪族氨基甲酸乙酯二丙烯酸酯以不同重量比率 [w/w] 相混合, 制备处理溶液。将第一示例性处理溶液与氨基甲酸乙酯丙烯酸酯混合可显著降低表面处理溶液 (具有相同量的涂层材料) 的成本和 / 或增加固体含量 (即, 第一示例性处理溶液具有 40% 固体载荷量, 而丙烯酸酯具有 100% 固体载荷量)。较高的固体含量有利于涂布较厚的膜。

[0060] 例如, 合适的氨基甲酸乙酯二丙烯酸酯从 Sartomer Company, Inc. (Extom, PA) 可得, 并以产品名 CN2285 销售。第一示例性处理溶液和前述氨基甲酸乙酯二丙烯酸酯的混合物可以以相同的速率 (即, 以 100 英尺 /min, 利用具有 206mJ/cm² 辐射能量的汞灯) 进行 UV 固化, 而不加入新的或额外的光敏引发剂, 且制剂中氨基甲酸乙酯二丙烯酸酯多至大约 75% wt。合适地, 在第一示例性处理溶液中包含的光固化剂足以固化该复合材料。氨基甲酸乙酯二丙烯酸酯含量进一步增加后, 可加入额外的光敏引发剂, 以便维持相同的固化速率。

[0061] 在一个实例中, 使用 15 μ m 湿涂层重量或厚度的上述涂层溶液 (即, 第一示例性处理溶液和脂肪族氨基甲酸乙酯二丙烯酸酯的混合物) 对 200 μ m 厚的第一示例性膜样品进行表面处理。样品随后在大约 80°C 下干燥大约 3-5 分钟, 随后以大约 100 英尺 /min, 利用具有大约 206mJ/cm² 辐射能量的汞灯进行 UV 固化。评估对使用过的马达油的抗性和在 100% 伸长下的拉伸应力, 并分别在图 8 和图 9 中示出。也测试了未处理的样品 (即, 对照), 结果同样在此报告。

[0062] 如图 8 中所示, 用组合物制剂中上至 50% 脂肪族氨基甲酸乙酯二丙烯酸酯 (w/w), 获得优异的耐污染性, 其性能比图 3 中示出的所有商业产品好。然而, 随着进一步增加丙烯

酸酯成分,该性能开始变差。

[0063] 图 9 显示了用(脂肪族氨基甲酸乙酯二丙烯酸酯):(第一示例性处理溶液)=25:75 重量比的复合材料涂层处理的 PU 膜与未处理的膜具有相当的拉伸应力。然而,拉伸应力随着该比率的进一步增加而降低,这将导致改善的贴合性。

[0064] 还在另一个实施方式中,PU 膜表面用包括不同 POSS 材料的另一个处理溶液(即,第二示例性处理溶液)进行处理。在该实例中,涂层溶液从 Hybrid Plastics(Hattiesburg, MS) 获得并以产品名 POSS® CoatMA2310 进行销售。该涂层溶液包括 POSS 纳米颗粒和丙烯酸酯的混合物。其为 100% 固体、辐射可固化的溶液。此外,通过用前述溶液的 15 μm 湿厚度涂层表面处理 200 μm 厚的第一示例性膜样品,制备样品并且以 100 英尺/min、利用具有 206mJ/cm² 辐射能量的融合灯(fusion lamp)进行 UV 固化。用第二示例性处理溶液处理的 PU 膜对使用过的马达油的抗性显示了 8.2 的 b 值,其显著好于未涂布的 PU 膜(见例如图 4)。

[0065] 实际上,涂层或处理溶液制剂可包含无机颗粒、无机-有机混合颗粒和/或聚合颗粒。合适的无机颗粒包括,例如,碳酸钙、二氧化钛、二氧化硅、氧化铝、硫化锌、氧化锌、氧化锑、硫酸钡等。合适的有机-无机颗粒包括来源于硅倍半氧烷化合物的材料。例如,具有大量官能度的多面体低聚硅倍半氧烷(POSS)材料的许多有机-无机混合颗粒是商业可得的。合适的有机颗粒包括,例如,聚烯烃、聚酰胺、聚酯和聚氨酯颗粒。这些颗粒可被单独使用或结合使用。

[0066] 在一个实例中,光学透明的可拉伸膜经由处理而获得,该处理通过将包含 UV 可固化 POSS 的材料(从 Hybrid Plastics(Hattiesburg, MS) 可得,产品名 Acrylo POSS® Cage Mixture(MA0736)),与脂肪族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯(从 Sartomer Inc. 可得,产品名(CN2285))相混合而制备,如表 4 所示。将处理溶液以 10 μm 湿厚度施加到 200 μm 厚的第二示例性 PU 膜的样品上。涂布的 PU 膜在 80℃ 下干燥 5min,并且利用处于 200mJ/cm² 辐射能量下的汞灯进行 UV 固化。

[0067] 表 4

成分	%
MEK	46.5
脂肪族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯	46.5
包含 POSS 的材料	4.6
二苯酮	2.4
共计	100

[0068]

[0069] 如此涂布的聚氨酯膜可拉伸至超过 100%,而光学透明度没有明显的变化。与上述用 POSS® Coat MA2310 处理的 PU 膜相比,该结果表明有机溶剂的存在对于涂层成分渗入

处理的 PU 膜和维持处理的 PU 膜的柔性是重要的。在浸入使用过的马达油 2 天后,涂布的聚氨酯膜的 b 值从 1.77 变化至 5.23。

[0070] 在另一个实例中,通过用包括聚酰胺基聚合颗粒的溶剂基分散液进行处理,获得无光泽面 (matte finish) 可拉伸的保护膜。特别地,该处理包括:作为溶剂的 MEK;具有平均颗粒大小 $5\mu\text{m}$ 的超细聚酰胺粉末 (以名称 **Orgasol® 2001UD Nat 2**, 从 Arkema Inc. 可得);UV 可固化的脂肪族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯 (即, CN2285, 从 Sartomer Inc. 可得);UV 可固化的 POSS 材料 (即, Acrylo **POSS®** Cage Mixture (MA0736), 从 Hybrid Plastics Inc. 获得);以及,作为光敏引发剂的二苯酮 (从 Sigma-Aldrich 可得)。每种成分的组成在表 5 中列出。

[0071] 表 5

成分	%
MEK	41.0
脂肪族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯	41.0
超细聚酰胺粉末	11.8
包含 POSS 的材料	4.1
二苯酮	2.1
共计	100

[0072]

[0073] 以 $15\mu\text{m}$ 湿厚度,将涂层分散液施加到 2 密耳 Melinex™ PET 基底和 $200\mu\text{m}$ 第一示例性 PU 膜上。样品在 80°C 下干燥 5min,并利用 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 辐射能量的汞灯进行 UV 固化,测量涂布膜样品的 60 度光泽和拉伸性,并列在表 6 中。

[0074] 表 6

[0075]

PU		PET	
60 度光泽	拉伸性	60 度光泽	拉伸性
4.3	>300%	13	不可拉伸的

[0076] 施加到 PU 膜上的涂层的 60 度光泽大大低于施加在 PET 基底上相同涂层的 60 度光泽,并且涂布的 PU 膜保持可拉伸上至大于 300%,而不破裂。推测,施加到 PU 膜上的涂层的较低光泽值与涂层成分迁移入 PU 膜相关。当涂层被施加到 PU 膜上时,溶剂和其他较小分子如 **POSS®** MA0736 和 CN2285 快速扩散入 PU 膜。相对大的聚酰胺颗粒被留在后面。这导致涂层比在起始涂层组成中具有聚酰胺颗粒浓度更高。在另一方面,当涂层被施加到有很

少扩散或没有扩散发生的 PET 膜上时,涂层保持均匀,具有与起始涂层组成相同的浓度。通过不同涂层成分非均匀、有差别的 (differentiated) 扩散入塑料膜而实现的该“浓缩”或“过滤”作用允许最大化表面相关的涂层性质,如抗磨损性、低光泽、防眩光 (anti-glare)、耐化学性等。在另一方面,可利用具有比在涂层表面上更低颗粒浓度的涂层制剂获得在涂层表面上期望的颗粒浓度。因此涂层制剂中的颗粒量可被降低,并且可使涂层制剂可被具有较低的粘度。

[0077] 还在另一个实例中,利用在 1-甲氧基-2-丙醇溶剂中的 10% 丙烯酸聚合物 (以名称 Plexiglas V825, 从 Arkema Inc. 可得) 制备处理溶液。将该溶液以 $15\text{ }\mu\text{m}$ 湿厚度涂布在 $200\text{ }\mu\text{m}$ 厚的第二示例性 PU 膜上,并且在 80°C 下干燥 5min。如此获得的涂布 PU 膜是光学透明的。然而,在拉伸后,处理的 PU 膜变得模糊并立即破裂。推测,由于丙烯酸聚合物链的大尺寸,丙烯酸塑料材料不能扩散入 PU 膜,并且因此,在拉伸后涂层变得模糊并破裂。

[0078] 现在参考图 10 和 11,显微照片显示处理溶液渗入或迁移入所示的各种膜。在两种情况下,相同湿涂层重量的第一示例性处理溶液被施加到第二示例性 PU 膜和用于比较的 Melinex™ PET 膜上。明显地,如图 10 所示,显著不同的层 (即,大约 $7\text{ }\mu\text{m}$) 在 PET 膜的表面上和 / 或上方形成。然而,如图 11 所示,大大减少的厚层 (即,大约 $0.5\text{ }\mu\text{m}$) 在 PU 膜的表面上和 / 或上方如此形成。如可理解的,这是由于在后一实例中,处理溶液显著迁移或渗入 PU 膜表面下。这里大于 90% 的涂层成分已经扩散进入 PU 膜。任选地,在 PU 膜表面上和 / 或上方形成的层小于或等于大约 2 微米。可选地,保留在 PU 膜表面上的涂层的厚度在大约 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 和大约 $3\text{ }\mu\text{m}$ 之间。仍然在进一步的实施方式中,保留在 PU 膜表面上的涂层在大约 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 和大约 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 之间。

[0079] 进一步参考图 12,进行 FTIR 成像分析,以研究图 11 所示的第一示例性处理溶液对处理的 PU 膜的渗入、扩散和 / 或迁移。将样品切成大约 15 至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚的薄片并通过具有 $1.56\text{ }\mu\text{m}$ 像素大小的 ATR 成像系统 (Perkin Elmer Spotlight 400) 进行分析。FTIR 图像以 4cm^{-1} 的光谱分辨率和大约 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的空间分辨率进行收集。对于 $400\times 400\text{ }\mu\text{m}^2$ 图像尺寸,在每点上平均 2 次扫描 (scan),而对于 $25\times 85\text{ }\mu\text{m}^2$ 图像尺寸,在每点上平均 32 次扫描,以获得更好质量的光谱。与来自 Sila Max™ 处理溶液的未反应双键相关的 810cm^{-1} 处的 IR 吸收峰被用作 Sila Max™ 涂层材料的代表。与平面弯曲变形外的 C-H 相关的 779cm^{-1} 处的 IR 吸收峰用于代表 PU 材料。

[0080] 如图 12 所示,从 810cm^{-1} 至 779cm^{-1} 的相对峰强度随深度增加逐步降低,但保持可见上至至少 $25\text{ }\mu\text{m}$ 。因此,这表明,处理溶液渗透、扩散或迁移入 PU 膜至少 $25\text{ }\mu\text{m}$ 的深度,浓度从 PU 膜表面到 PU 膜内的更深处逐步降低。

[0081] 根据一个示例性实施方式,表面处理渗透、扩散或迁移入膜多至 $25\text{ }\mu\text{m}$ 是合适的。还在另一个合适的实施方式中,表面处理渗透、扩散或迁移入膜多至 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。合适地,处理溶液迁移入或渗入膜,以便其具有随渗入膜的深度逐步降低的浓度梯度。

[0082] 现在再次参考图 1,在使用中,从该结构中移除剥离衬垫 12,并且使用 PSA 层 14,以将处理的膜 10 粘合到所需物体的表面,其中膜 10 的处理表面 16 面朝外。例如,任选地,将该膜以这种方式施加到汽车车身表面或其他想要保护的类似表面上。明显地,由于保持拉伸性、柔性和 / 或伸长性的事实,膜 10 可容易地且平滑地施加到复杂几何形状和 / 或其他弯曲表面上。任选地,可使用替代方法将膜 10 粘合或以其他方式粘贴至所需表面上。例

如,在一个可选的实施方式中,任选地,可使用无粘合剂的功能层。特别地,可使用具有弱粘结力和 / 或低表面张力 (即,优异的润湿性) 的硅氧烷材料层。因此,该功能层容易在被应用的物体的表面上展开和 / 或贴合,并且由于在功能层和物体表面之间的空气被挤压出,在其之间产生了真空。该真空和 / 或外部气压起到将膜 10 保持在物体表面上的作用。当然,也可使用本领域已知的其他无粘合剂选择,例如,壁虎模拟功能材料。

[0083] 在任何情况下,应当理解,对于本文提供的具体示例性实施方式 (一个或多个), 某些结构和 / 或功能特征被描述成并入确定的要素和 / 或组件中。然而,考虑到出于相同或相似的益处,适当的情况下,这些特征也可同样被并入其他要素和 / 或组件中。也应理解,适当时,选择性使用示例性实施方式的不同方面,以实现适于所需应用的其他可选实施方式,由此其他可选实施方式实现其中并入方面的各个优点。

[0084] 也应理解,本文描述的具体要素或组件可具有其经由硬件、软件、固件或其结合合适地实施的功能性。另外,应当理解,本文描述为合并在一起的某些要素,可在合适的情况下成为独立要素或以其他方式分开。相似地,描述成通过一种具体要素实施的多种具体功能,可通过多种不同要素独立作用实施各个功能来实施,或某些单个功能可被分开并通过多种不同要素一起来作用来实施。可选地,适当的情况下,本文描述和 / 或显示成彼此不同的一些要素或组件可在物理上或功能上结合。

[0085] 图 1 中示出的层压片可以以不同的方式制造。在一个实施方式中,挤出在 2 密耳厚聚酯载体上的 150 μ m 厚的第二示例性 PU 膜从 Argotec Inc. 获得。PU 膜具有第一和第二主表面。第一主表面暴露,并且第二主表面附接到聚酯载体上。第一示例性 Sila Max™ 处理溶液从 Chisso Corp. 获得。也制备了溶剂基 PSA 溶液。PSA 溶液首先被涂布在 PU 膜的第一主表面上,并且溶剂通过高温下干燥消除。PSA 涂布的 PU 膜随后被层压到如图 1 所示的聚酯剥离衬垫 12 上,并且剥离聚酯载体。PU 膜的第二主表面现在被暴露。将 Sila Max™ 处理溶液施加到 PU 膜的第二主表面上,在高温下干燥,以消除溶剂并随后使用汞 UV 灯进行固化。

[0086] 任选地,该处理可包括热固化和 / 或辐射固化。合适地,因为处理溶液扩散到下层 PU 或其他膜 10 中,期望膜 10 对固化辐射是至少部分透明的,以便扩散入膜的材料接受和 / 或以其他方式暴露于固化辐射。

[0087] 简言之,已经参考优选实施方式详述了本说明书。显而易见地,在阅读和理解本说明书后,对于其他人而言,可想到修改和改变。本发明意欲被理解为包括所有这样的修改和改变,只要它们位于所附权利要求或其等同物的范围内。



图 1

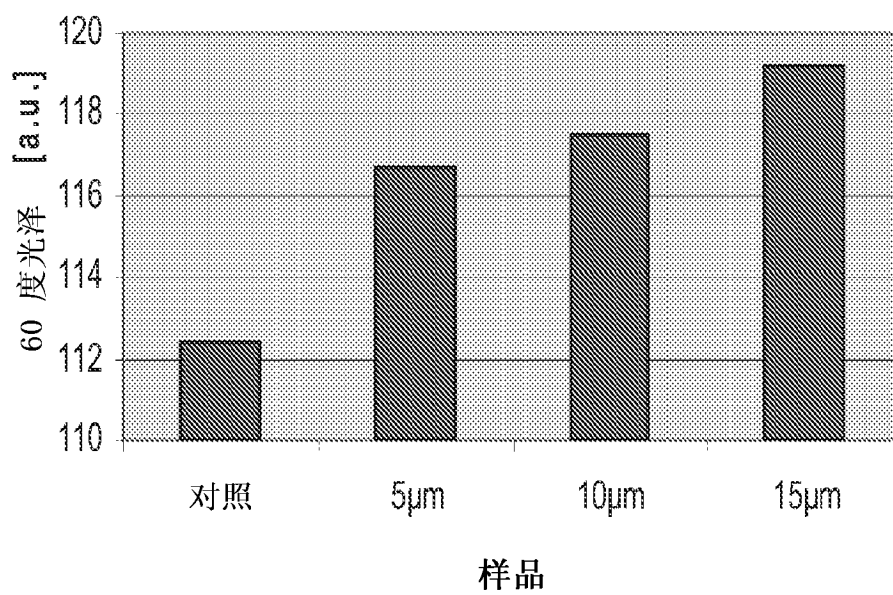


图 2

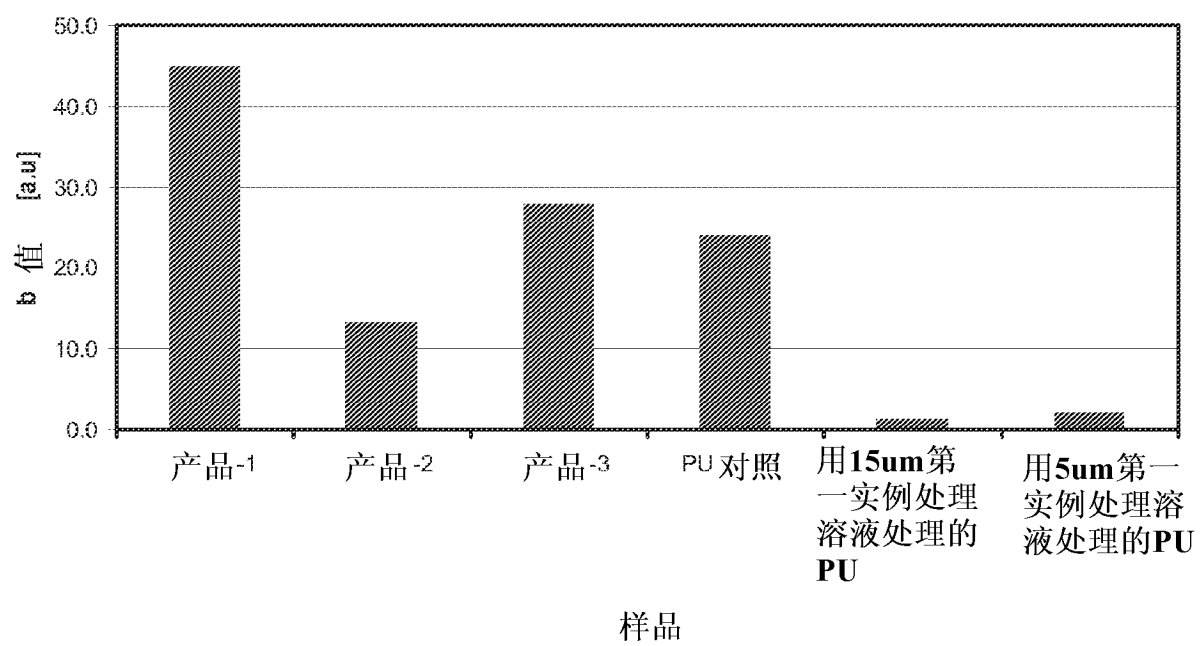


图 3

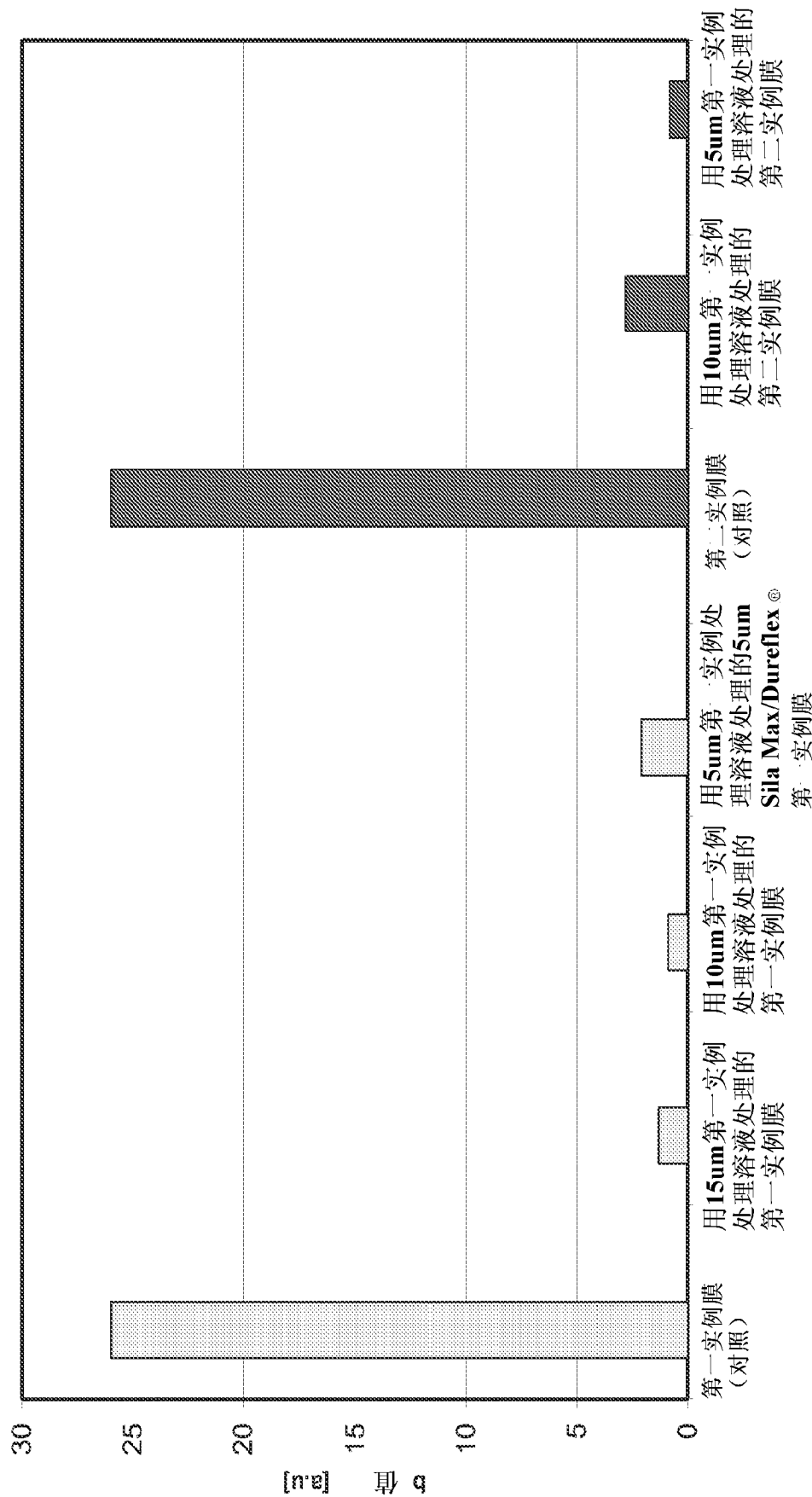


图 4

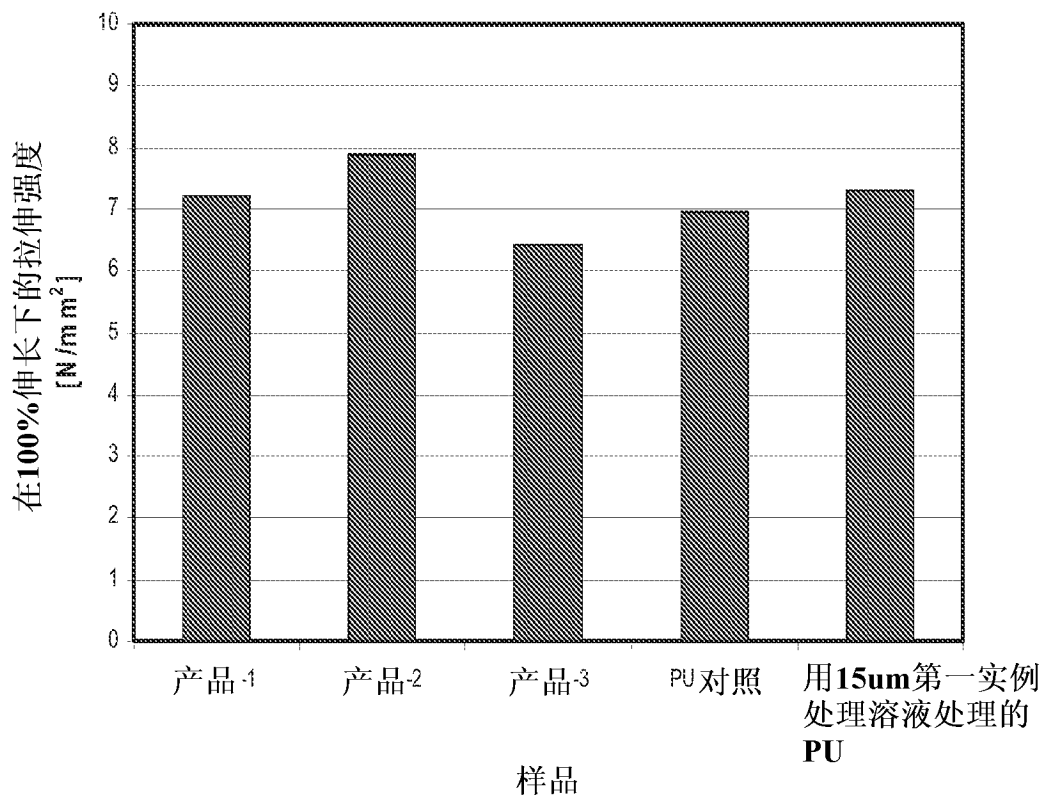


图 5

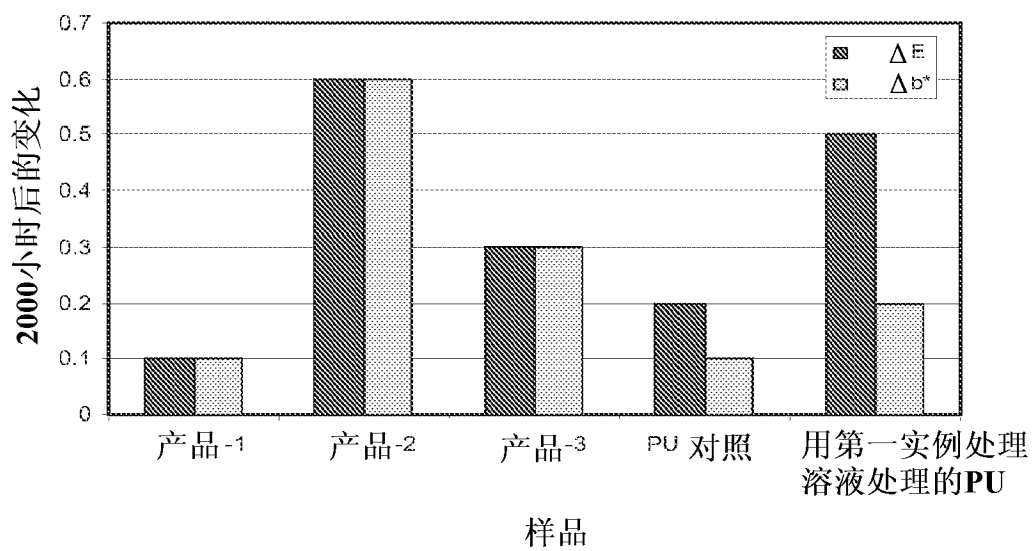


图 6

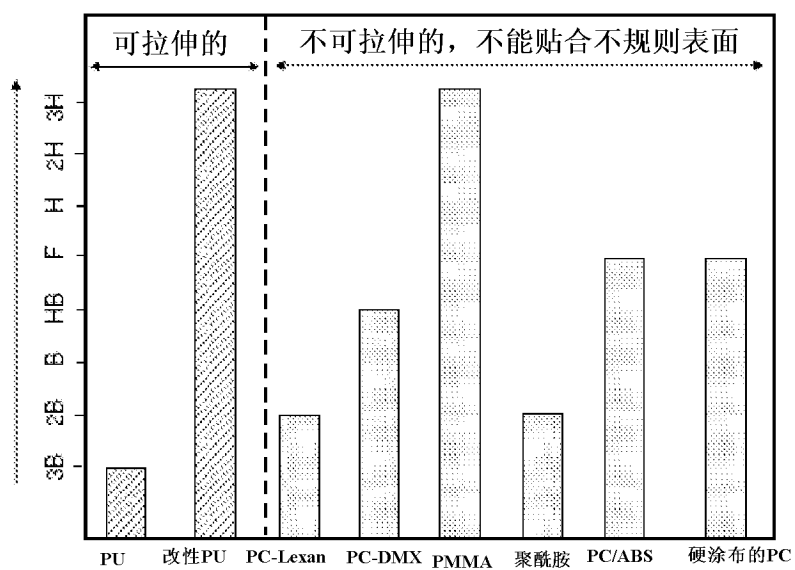
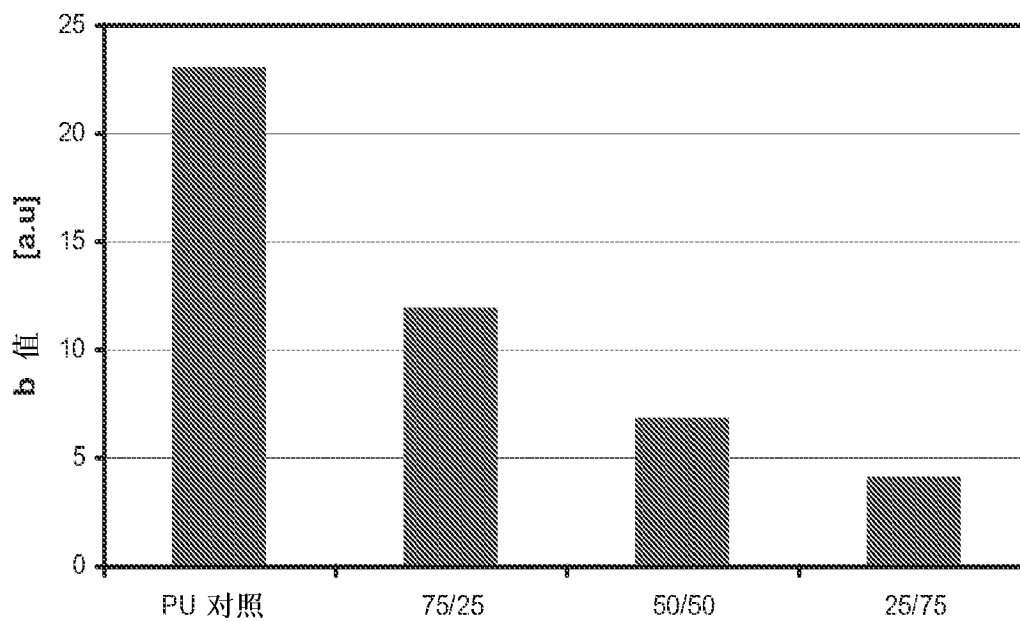
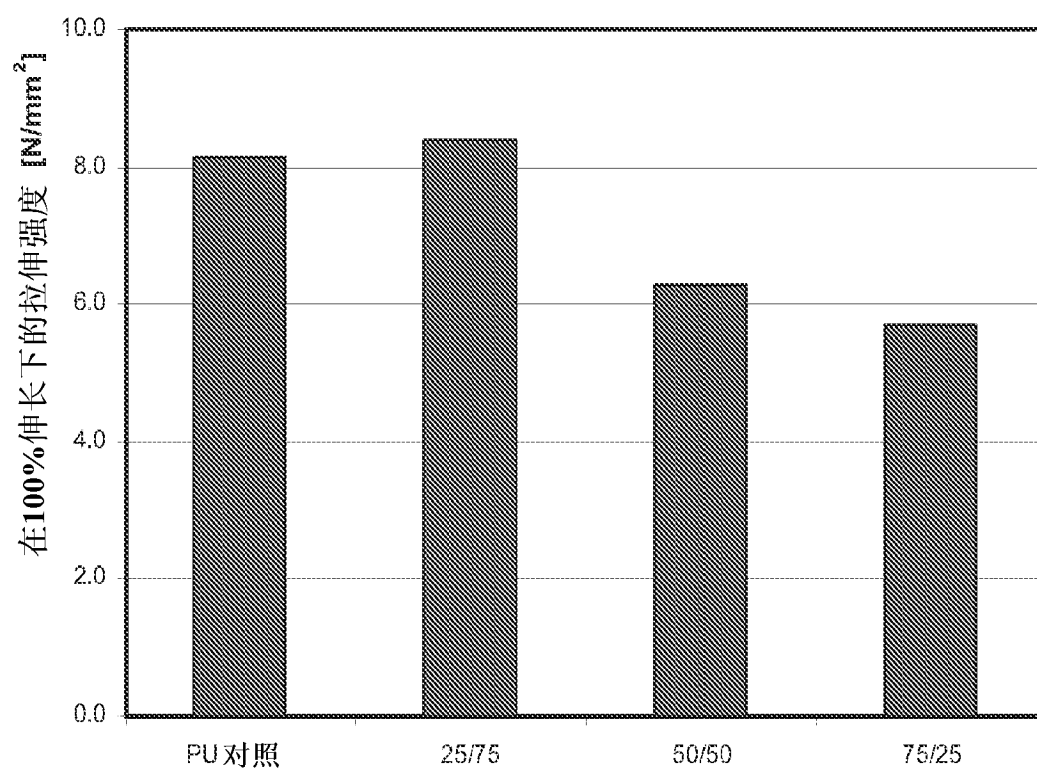


图 7



脂肪族氨基甲酯乙酯二丙烯酸酯/第一实例处理溶液(w/w)

图 8



脂肪族氨基甲酯乙酯二丙烯酸酯/第一实例处理溶液 (w/w)

图 9

比例尺：20 微米

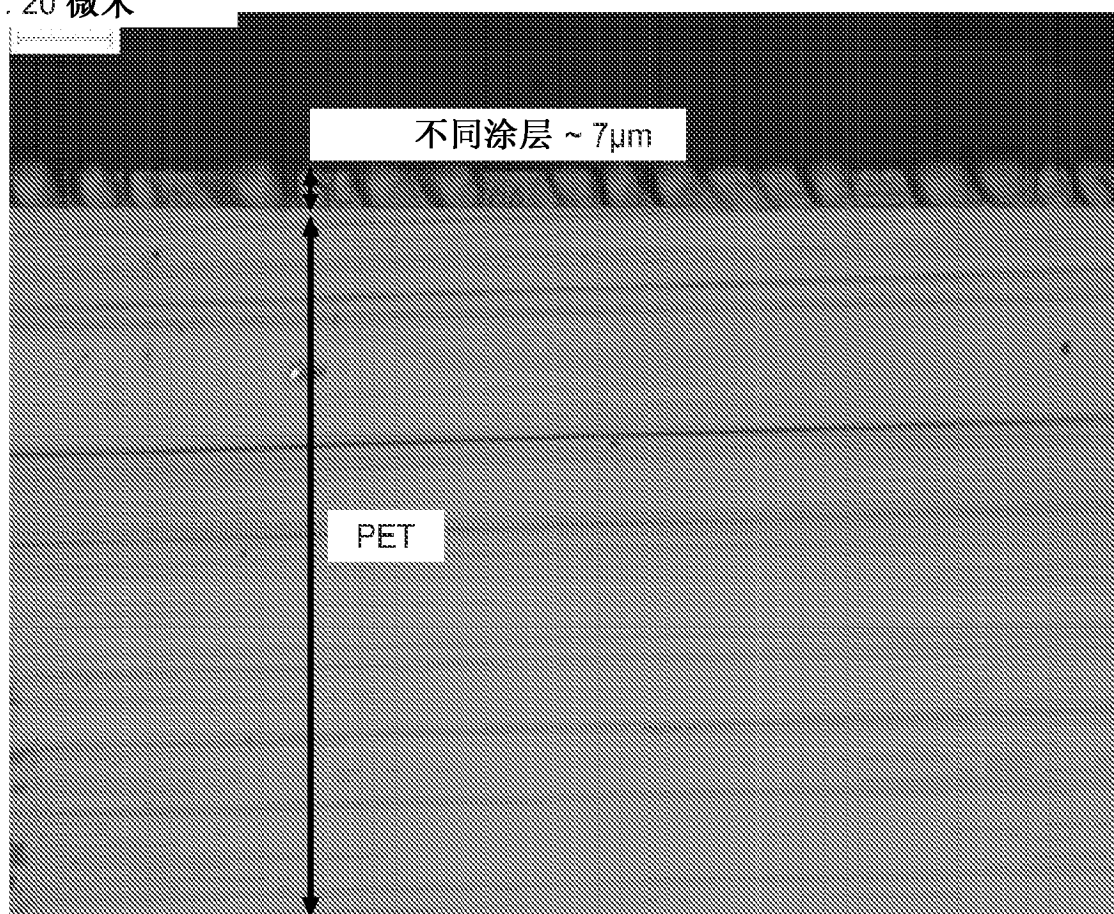


图 10

比例尺 : 10 微米

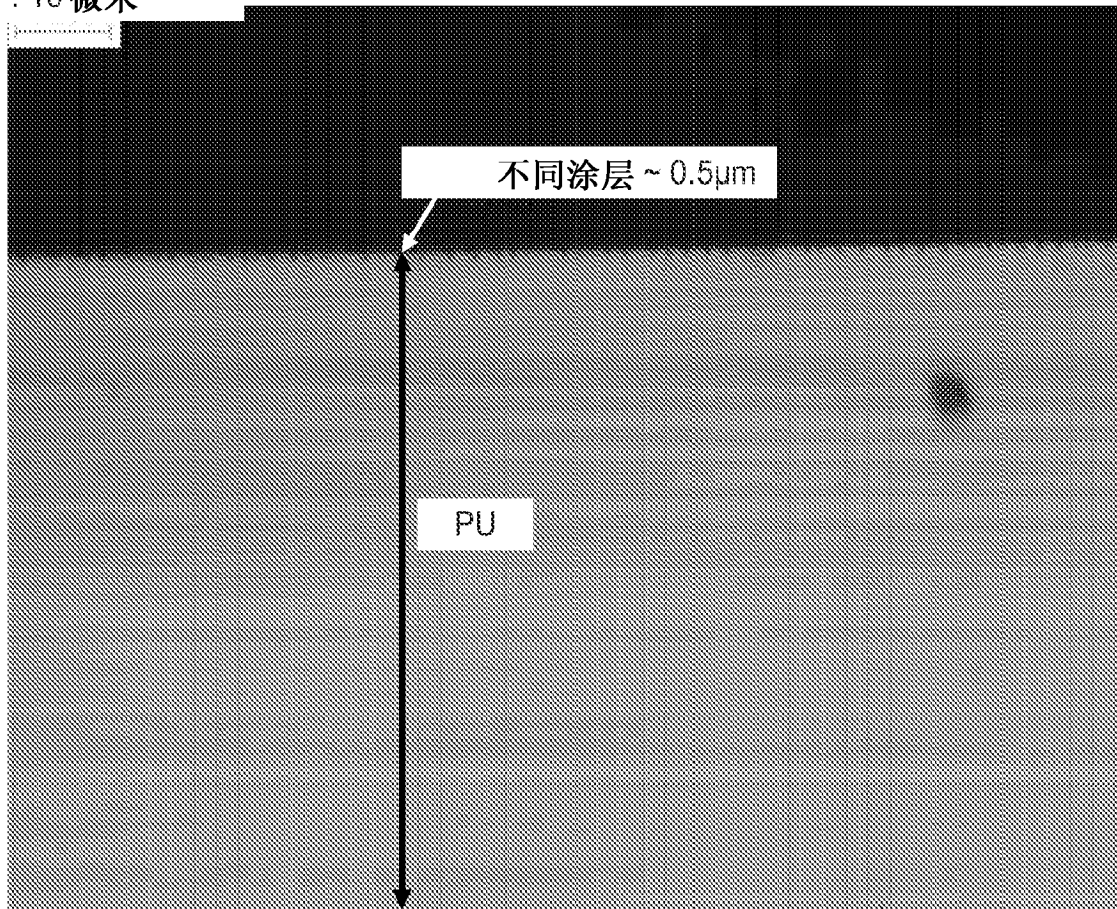


图 11

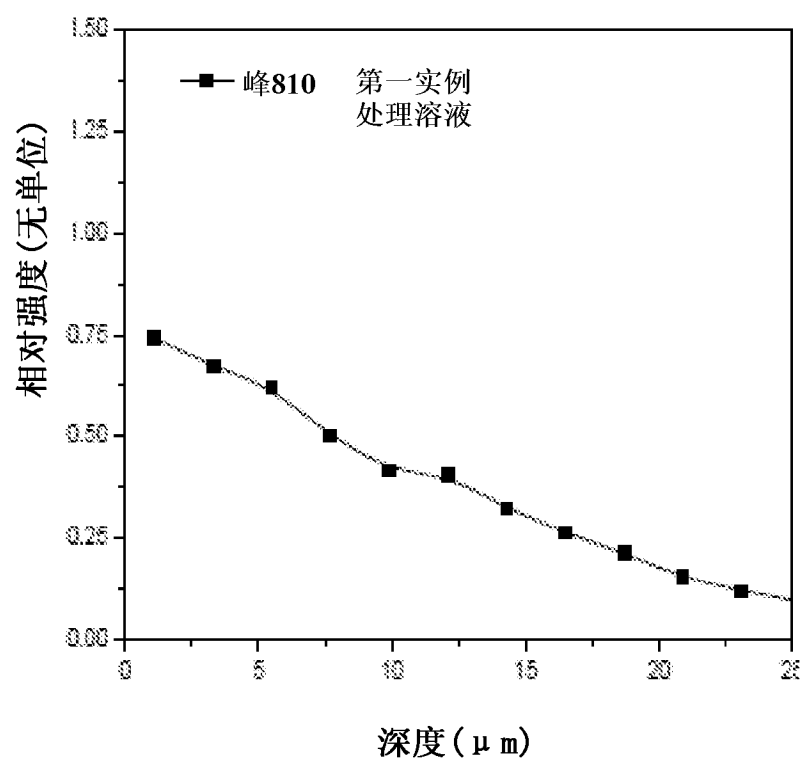


图 12