



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102007000 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 200980113596. 3

B29C 39/16 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 03. 18

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/039, 209 2008. 03. 25 US

US 5215811 A, 1993. 06. 01,

CN 1334756 A, 2002. 02. 06,

WO 0126874 A1, 2001. 04. 19,

WO 9908870 A1, 1999. 02. 25,

US 2007122630 A1, 2007. 05. 31,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 10. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/037470 2009. 03. 18

审查员 岳媛媛

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/120548 EN 2009. 10. 01

(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 迈克尔·A·约翰逊

弗兰克·A·布兰迪斯

肯特·E·尼尔森 查利·C·霍

维贾伊·拉贾马尼

(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 27/00 (2006. 01)

B32B 7/00 (2006. 01)

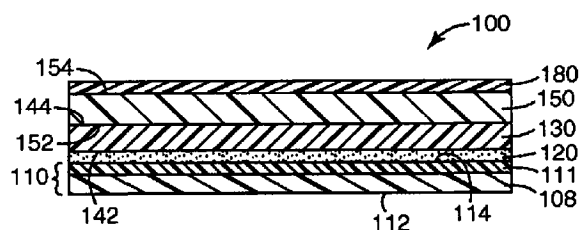
权利要求书4页 说明书52页 附图3页

(54) 发明名称

多层制品及其制造和使用方法

(57) 摘要

本发明公开了一种多层制品,其包括可热成形基底、基层和可选的透明保护层。本发明还公开了制造方法和漆膜复合物以及用该方法制造的成型制品。



1. 一种多层制品,包括:

可热成形基底,其具有第一主表面和与所述第一主表面相对的第二主表面;

基层,其具有接触并永久地粘附到所述可热成形基底的所述第二主表面的第一主表面,所述基层包含聚合物材料并且为基本上各向同性的,其中所述聚合物材料包含聚氨酯,该聚氨酯具有含量为 35 重量%至 65 重量%的硬链段,所述基层的所述第一主表面永久地粘附并共价键合到所述可热成形基底的所述第二主表面。

2. 一种多层制品,包括:

可热成形基底,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面;

基层,其具有接触并永久地粘附到所述可热成形基底的所述第二主表面的第一主表面,所述基层包含聚合物材料,其中所述聚合物材料包含聚氨酯,该聚氨酯具有含量为 35 重量%至 65 重量%的硬链段,所述基层具有与其第一主表面相对的第二主表面,所述基层的所述第一主表面和第二主表面分别为其各自对应的第一和第二成形幅材的主表面的基本相反的像,并且所述基层的所述第一主表面永久地粘附并共价键合到所述可热成形基底的所述第二主表面。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的多层制品,所述可热成形基底和所述基层中的至少一者包含着色剂,并且其中所述基层和所述可热成形基底的组合为不透明或半透明的。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的多层制品,所述基层基本上不含溶剂。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的多层制品,所述聚合物材料选自有机硅、聚醚、丙烯酸树脂、聚氨酯、以及它们的组合。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的多层制品,还包括可剥离地粘附到并接触所述基层的所述第二主表面的衬片。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的多层制品,还包括透明保护层,所述透明保护层具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面。

8. 根据权利要求 7 所述的多层制品,还包括可剥离地粘附到并接触所述透明保护层的所述第二主表面的衬片。

9. 一种多层制品,包括:

可热成形基底,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面;

基层,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,所述基层的所述第一主表面接触并永久地粘附到所述可热成形基底的所述第二主表面,并且所述基层包含第一聚合物材料;

透明保护层,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,所述透明保护层的所述第一主表面接触并永久地粘附到所述基层的所述第二主表面,并且其中所述透明保护层包含第二聚合物材料,所述第二聚合物材料包含聚氨酯,该聚氨酯具有含量为 35 重量%至 65 重量%的硬链段;并且

所述基层和所述透明保护层中的至少一者为基本上各向同性的,所述可热成形基底和所述基层中的至少一者包含着色剂,并且所述基层和所述可热成形基底的组合为不透明或半透明的。

10. 一种多层制品,包括:

可热成形基底,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面;

基层,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,所述基层的所述第一主表面接触并永久地粘附到所述第二主表面,并且所述基层包含第一聚合物材料;

透明保护层,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,所述透明保护层的所述第一主表面接触并永久地粘附到所述基层的所述第二主表面,并且所述透明保护层包含第二聚合物材料,所述第二聚合物材料包含聚氨酯,该聚氨酯具有含量为 35 重量%至 65 重量%的硬链段;并且

所述可热成形基底和所述基层中的至少一者包含着色剂,所述基层和所述可热成形基底的组合为不透明或半透明的,并且:

i) 所述基层的所述第一和第二主表面分别为其各自对应的第一和第二成形幅材的主表面的基本相反的像;

ii) 所述透明保护层的所述第一和第二主表面分别为其各自对应的第三和第四成形幅材的主表面的基本相反的像;或者

iii) i) 和 ii) 二者兼有。

11. 一种多层制品,包括:

可热成形基底,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面;

粘合剂层;

基层,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,所述基层的所述第一主表面由所述粘合剂层永久地粘附到所述可热成形基底的所述第二主表面,所述基层包含第一聚合物材料;

透明保护层,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,所述透明保护层的所述第一主表面接触并永久地粘附到所述基层的所述第二主表面,并且所述透明保护层包含第二聚合物材料并且为基本上各向同性的,所述第二聚合物材料包含聚氨酯,该聚氨酯具有含量为 35 重量%至 65 重量%的硬链段;并且

所述可热成形基底和所述基层中的至少一者包含着色剂,并且所述基层和所述可热成形基底的组合为不透明或半透明的。

12. 一种多层制品,包括:

可热成形基底,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面;

粘合剂层;

基层,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,所述基层的所述第一主表面由所述粘合剂层永久地粘附到所述第二主表面,所述基层包含第一聚合物材料;

透明保护层,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,所述透明保护层的所述第一主表面接触并永久地粘附到所述基层的所述第二主表面,所述透明保护层包含第二聚合物材料,所述第二聚合物材料包含聚氨酯,该聚氨酯具有含量为 35 重量%至 65 重量%的硬链段;并且

所述可热成形基底和所述基层中的至少一者包含着色剂,所述基层和所述可热成形基底的组合为不透明或半透明的,并且:

i) 所述基层的所述第一和第二主表面分别为其各自对应的第一和第二成形幅材的主表面的基本相反的像;

ii) 所述透明保护层的所述第一和第二主表面分别为其各自对应的第三和第四成形幅

材的主表面的基本相反的像 ;或者

iii)i) 和 ii) 二者兼有。

13. 根据权利要求 1、2、9、10、11、12 中任一项所述的多层制品,所述基层的所述第二主表面呈现表面形状恢复性。

14. 根据权利要求 9 至 12 中任一项所述的多层制品,所述透明保护层的所述第二主表面呈现表面形状恢复性。

15. 根据权利要求 9 至 12 中任一项所述的多层制品,所述透明保护层基本上不含溶剂。

16. 根据权利要求 9 至 12 中任一项所述的多层制品,所述第二聚合物材料选自有机硅、聚醚、丙烯酸树脂、聚氨酯、以及它们的组合。

17. 根据权利要求 9 至 12 中任一项所述的多层制品,还包括可剥离地粘附到并接触所述透明保护层的所述第二主表面的衬片。

18. 一种使用多层制品的方法,所述方法包括将权利要求 1、2、9、10、11、12 中任一项所述的多层制品热成形。

19. 一种使用多层制品的方法,所述方法包括对权利要求 1、2、9、10、11、12 中任一项所述的多层制品进行注射包覆。

20. 一种形成成型制品的方法,所述方法包括将权利要求 1、2、9、10、11、12 中任一项所述的多层制品成形为预定形状。

21. 根据权利要求 20 所述的形成成型制品的方法,所述预定形状对应于车体部件或车辆饰件、或者对应于器具壳体的至少一部分。

22. 根据权利要求 20 所述的形成成型制品的方法,所述预定形状对应于车体部件或车辆饰件。

23. 一种通过权利要求 20 所述的方法形成的成型制品。

24. 一种制造多层制品的方法,所述方法包括 :

置备可热成形基底,所述可热成形基底具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,所述可热成形基底的所述第二主表面包含反应性基团 ;

使可固化组合物与所述第二主表面和成形幅材接触,以形成设置在所述可热成形基底和所述成形幅材之间的所述可固化组合物的滚动料堆,所述可固化组合物包含可固化聚合物材料前体,并且所述可固化组合物与所述反应性基团共价地反应 ;

使所述可热成形基底、所述成形幅材和所述可固化组合物各自的至少一部分穿过辊隙以得到可固化层前体,同时所述可固化组合物的所述至少一部分被夹在所述可热成形基底和所述成形幅材之间 ;以及

至少部分地固化所述可固化层前体以得到基层,所述基层包含聚合物材料,并且

所述可热成形基底和所述基层中的至少一者包含着色剂,并且所述基层和所述可热成形基底的组合为不透明或半透明的。

25. 一种制造多层制品的方法,所述方法包括 :

置备可热成形基底,所述可热成形基底具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,使基层粘附到所述可热成形基底的所述第二主表面,所述基层包含第一聚合物材料 ;

使可固化组合物与所述基层和成形幅材接触,以形成设置在所述基层和所述成形幅材

之间的所述可固化组合物的滚动料堆,所述可固化组合物包含可固化聚合物材料前体;

使所述可热成形基底、所述基层、所述成形幅材和所述可固化组合物各自的至少一部分穿过辊隙以得到可固化层前体,同时所述可固化组合物的所述至少一部分被夹在所述基层和所述成形幅材之间;以及

至少部分地固化所述可固化层前体,以得到包含第二聚合物材料的透明保护层。

26. 根据权利要求 24 或 25 所述的方法,还包括将所述可热成形基底的粘合剂层设置在所述基层的所述第一主表面上。

27. 根据权利要求 24 或 25 所述的方法,所述可热成形基底和所述基层中的至少一者包含着色剂,并且所述基层和所述可热成形基底的组合为不透明或半透明的。

28. 一种制造多层制品的方法,所述方法包括:

置备第一成形幅材和可剥离地粘附到所述第一成形幅材的基层,所述基层包含第一聚合物材料,并且所述基层具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面;

使可固化组合物与所述基层和第二成形幅材接触,以形成设置在所述基层和所述第二成形幅材之间的所述可固化组合物的滚动料堆,所述可固化组合物包含可固化聚合物材料前体;

使所述第一成形幅材、所述基层、所述第二成形幅材和所述可固化组合物各自的至少一部分穿过辊隙以得到可固化层前体,同时所述可固化组合物的所述至少一部分被夹在所述基层和所述第二成形幅材之间;

至少部分地固化所述可固化层前体,以得到包含第二聚合物材料的透明保护层;

将所述第一成形幅材从所述基层上分离;

将第一粘合剂层设置在所述基层的所述第一主表面上;

置备可热成形基底,所述可热成形基底具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面;以及

将所述第一粘合剂层永久地粘附到所述可热成形基底的所述第二主表面。

29. 根据权利要求 28 所述的方法,所述可热成形基底和所述基层中的至少一者包含着色剂,并且所述基层和所述可热成形基底的组合为不透明或半透明的。

30. 根据权利要求 28 或 29 所述的方法,还包括将第二粘合剂层设置在所述可热成形基底的所述第一主表面上。

31. 根据权利要求 24、25、27、28 中任一项所述的方法,所述第一聚合物材料和所述第二聚合物材料中的至少一者选自有机硅、聚醚、丙烯酸树脂、聚氨酯、以及它们的组合。

32. 根据权利要求 24、25、27、28 中任一项所述的方法,所述第一聚合物材料和所述第二聚合物材料中的至少一者包括聚氨酯。

33. 根据权利要求 32 所述的方法,所述聚氨酯具有含量为 35 重量%至 65 重量%的硬链段。

34. 一种根据权利要求 24、25、27、28 中任一项所述的方法制造的多层制品。

多层制品及其制造和使用方法

背景技术

[0001] 对所制成制品的表面进行装饰是常见做法,以使产品外观具有令人愉悦的美感。传统上,这通过使用液体漆料和清漆来实现,其通常含有从漆料蒸发的溶剂,留下装饰制品表面的均匀薄膜形式的固体。

[0002] 传统的车辆装配方法通常包括喷漆步骤,以对可见的车辆部件上漆和 / 或涂覆并提供保护性和美观的外表面。但是,喷漆过程很耗时且通常牵涉到引起特殊处理和 / 或环境问题的挥发性有机溶剂。

[0003] 运输业致力于通过研制并使用装饰膜(本领域称作“漆膜”和“漆保护膜”)来减少车辆组装厂中的溶剂。漆膜背后的初始想法是要利用传统漆料,其可被简单地涂覆到衬片上并加以干燥。随后可将衬片从漆膜剥离,于是漆膜便可被贴附到(例如)三维形状的车体部件上。为了改善漆层的外观,已知将透明清漆(通常称作清漆)施加到色漆(通常称作底层)上。类似地,漆膜可具有设置在色层上的清澈透明层。漆保护膜具有清澈透明层,所述清澈透明层通常与粘合剂层结合。

[0004] 但是,实现高质量的涂覆(例如,没有皱纹和 / 或褶皱)仍然与漆膜和漆保护膜非常有关系,尤其是在对大面积的或轮廓变化大的表面进行涂覆时。

[0005] 有两种用于制造漆膜和漆保护膜的主导方法:(1)溶液铸膜法(solution-casting);和(2)挤出法。这两种方法通常不是需要使用高温(120℃至250℃或更高)来使溶剂蒸发(溶液铸膜法)就是要使聚合物熔融(挤出法)。这种温度易于通过加热导致漆膜的颜色和其它外观性质发生偏移,使得难以实现颜色和外观的匹配。

[0006] 高光泽度和高图像清晰度属于汽车精修的最通用要求。虽然溶剂型漆料和清漆通常能够实现可接受的外观,但是挤出的塑料膜远不足以达到理想的充分“光亮感”。

[0007] 如果漆膜或漆保护膜被贴附到三维形状的车辆部件,则可能出现如下问题,例如在贴附过程中膜拉伸、起皱和 / 或起褶,使得成品车体部件不仅在美观上而且可能在功能上不合适。这些问题会由于膜的分子取向(例如,在挤出过程中)而变得更严重,以致膜的拉伸性随膜取向而改变。

发明内容

[0008] 在一个方面,本发明提供一种多层制品,其包括:

[0009] 可热成形基底,其具有第一主表面和与所述第一主表面相对的第二主表面;

[0010] 基层,其具有接触并永久粘附到可热成形基底的第二主表面的第一主表面,所述基层包含聚合物材料并且为基本上各向同性的,所述基层的第一主表面永久粘附并共价键合到可热成形基底的第二主表面。

[0011] 在另一方面,本发明提供一种多层制品,其包括:

[0012] 可热成形基底,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面;

[0013] 基层,其具有接触并永久地粘附到可热成形基底的第二主表面的第一主表面,所述基层包含聚合物材料,所述基层具有与其第一主表面相对的第二主表面,所述基层的第

一主表面和第二主表面分别为其各自对应的第一和第二成形幅材的主表面的基本相反的像,并且所述基层的第一主表面永久地粘附并共价键合到可热成形基底的第二主表面。

[0014] 在某些实施例中,可热成形基底和基层中的至少一者包含着色剂,并且其中基层和可热成形基底的组合为不透明或半透明的。在某些实施例中,所述聚合物材料选自有机硅、环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯、以及它们的组合。在某些实施例中,其中所述聚合物材料包括聚氨酯。在某些实施例中,所述聚氨酯具有含量为 35 至 65 重量%的硬链段。在某些实施例中,所述多层制品还包括可剥离地粘附到并接触基层的第二主表面的衬片。

[0015] 在某些实施例中,所述多层制品还包括透明保护层,所述透明保护层具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面。在某些实施例中,所述多层制品还包括可剥离地粘附到并接触透明保护层的第二主表面的衬片。

[0016] 在另一方面,本发明提供一种多层制品,其包括:

[0017] 可热成形基底,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面;

[0018] 基层,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,所述基层的第一主表面接触并永久地粘附到可热成形基底的第二主表面,并且所述基层包含第一聚合物材料;

[0019] 透明保护层,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,所述透明保护层的第一主表面接触并永久地粘附到基层的第二主表面,并且其中所述透明保护层包含第二聚合物材料;以及

[0020] 基层和透明保护层中的至少一者为基本上各向同性的,可热成形基底和基层中的至少一者包含着色剂,并且基层和可热成形基底的组合为不透明或半透明的。

[0021] 在另一方面,本发明提供一种多层制品,其包括:

[0022] 可热成形基底,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面;

[0023] 基层,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,所述基层的第一主表面接触并永久地粘附到所述第二主表面,并且所述基层包含第一聚合物材料;

[0024] 透明保护层,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,所述透明保护层的第一主表面接触并永久地粘附到基层的第二主表面,并且所述透明保护层包含第二聚合物材料;以及

[0025] 可热成形基底和基层中的至少一者包含着色剂,基层和可热成形基底的组合为不透明或半透明的,并且:

[0026] i) 基层的第一和第二主表面分别为其各自对应的第一和第二成形幅材的主表面的基本相反的像;

[0027] ii) 透明保护层的第一和第二主表面分别为其各自对应的第三和第四成形幅材的主表面的基本相反的像;或

[0028] iii) i) 和 ii) 二者兼有。

[0029] 在另一方面,本发明提供一种多层制品,其包括:

[0030] 可热成形基底,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面;

[0031] 粘合剂层;

[0032] 基层,其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,所述基层的第一主表面由所述粘合剂层永久地粘附到可热成形基底的第二主表面,所述基层包含第一聚合

物材料；

[0033] 透明保护层，其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面，所述透明保护层的第一主表面接触并永久地粘附到基层的第二主表面，并且所述透明保护层包含第二聚合物材料并且为基本上各向同性的；以及

[0034] 可热成形基底和基层中的至少一者包含着色剂，并且基层和可热成形基底的组合为不透明或半透明的。

[0035] 在另一方面，本发明提供一种多层制品，其包括：

[0036] 可热成形基底，其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面；

[0037] 粘合剂层；

[0038] 基层，其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面，所述基层的第一主表面由所述粘合剂层永久地粘附到所述第二主表面，所述基层包含第一聚合物材料；

[0039] 透明保护层，其具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面，所述透明保护层的第一主表面接触并永久地粘附到基层的第二主表面，所述透明保护层包含第二聚合物材料；以及

[0040] 可热成形基底和基层中的至少一者包含着色剂，基层和可热成形基底的组合为不透明或半透明的，并且：

[0041] i) 基层的第一和第二主表面分别为其各自对应的第一和第二成形幅材的主表面的基本相反的像；

[0042] ii) 透明保护层的第一和第二主表面分别为其各自对应的第三和第四成形幅材的主表面的基本相反的像；或

[0043] iii) i) 和 ii) 二者兼有。

[0044] 在某些实施例中，所述基层的第二主表面呈现表面形状恢复性。在某些实施例中，所述透明保护层的第二主表面呈现表面形状恢复性。在某些实施例中，所述第二聚合物材料选自有机硅、聚醚、丙烯酸树脂、聚氨酯、以及它们的组合。在某些实施例中，所述第二聚合物材料包括聚氨酯。在某些实施例中，所述聚氨酯具有含量为 35 至 65 重量%的硬链段。在某些实施例中，所述多层制品还包括设置在可热成形基底的第一主表面上的粘合剂背胶。在某些实施例中，所述多层制品还包括可剥离地粘附到并接触基层的第二主表面的衬片。在某些实施例中，所述多层制品还包括可剥离地粘附到并接触透明保护层的第二主表面的衬片。

[0045] 有利地，根据本发明的多层制品通常具有一个或多个有用的物理和美学特性，例如（但不限于）很少或没有挥发性有机溶剂成分（例如，使多层基本上或实质上不含溶剂）和 / 或相对于膜厚度基本上没有溶剂梯度，相对于长度和宽度具有基本上一致的机械特性，非常低的视觉缺陷率，高光泽度和良好的鲜映性（例如，光亮感），以及能够将所述多层制品形成为成形部件而不会损害漆膜外观。

[0046] 在另一方面，本发明提供一种使用多层制品的方法，所述方法包括将根据本发明的多层制品热成形。

[0047] 在另一方面，本发明提供一种使用多层制品的方法，所述方法包括对根据本发明的多层制品进行注射包覆。

[0048] 在另一方面，本发明提供一种形成成型制品的方法，所述方法包括使根据本发明

的多层制品成形为预定形状。在某些实施例中,所述预定形状对应于车体部件或车辆饰件、或者对应于器具壳体的至少一部分。在某些实施例中,所述预定形状对应于车体部件或车辆饰件。在另一方面,本发明提供一种通过根据本发明的形成成型制品的方法形成的成型制品。

[0049] 在另一方面,本发明提供一种制造多层制品的方法,所述方法包括:

[0050] 置备可热成形基底,所述可热成形基底具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,所述可热成形基底的第二主表面包含反应性基团;

[0051] 使可固化组合物与所述第二主表面和成形幅材接触,以形成设置在可热成形基底和成形幅材之间的所述可固化组合物的滚动料堆,所述可固化组合物包含可固化聚合物材料前体,并且所述可固化组合物与所述反应性基团共价地反应;

[0052] 使可热成形基底、成形幅材和可固化组合物各自的至少一部分穿过辊隙以得到可固化层前体,同时可固化组合物的所述至少一部分被夹在可热成形基底和成形幅材之间;以及

[0053] 至少部分地固化可固化层前体而得到基层,所述基层包含聚合物材料,并且

[0054] 可热成形基底和基层中的至少一者包含着色剂,并且基层和可热成形基底的组合为不透明或半透明的。

[0055] 在另一方面,本发明提供一种制造多层制品的方法,所述方法包括:

[0056] 置备可热成形基底,所述可热成形基底具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面,基层粘附到所述可热成形基底的第二主表面,所述基层包含第一聚合物材料;

[0057] 使可固化组合物与基层和成形幅材接触,以形成设置在基层和成形幅材之间的所述可固化组合物的滚动料堆,所述可固化组合物包含可固化聚合物材料前体;

[0058] 使可热成形基底、基层、成形幅材和可固化组合物各自的至少一部分穿过辊隙以得到可固化层前体,同时可固化组合物的所述至少一部分被夹在基层和成形幅材之间;以及

[0059] 至少部分地固化所述可固化层前体,以得到包含第二聚合物材料的透明保护层。

[0060] 在某些实施例中,所述方法还包括将可热成形基底的粘合剂层设置在基层的第一主表面上。在某些实施例中,可热成形基底和基层中的至少一者包含着色剂,并且基层和可热成形基底的组合为不透明或半透明的。

[0061] 在另一方面,本发明提供一种制造多层制品的方法,所述方法包括:

[0062] 置备第一成形幅材和可剥离地粘附到所述第一成形幅材的基层,所述基层包含第一聚合物材料,并且所述基层具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面;

[0063] 使可固化组合物与基层和第二成形幅材接触,以形成设置在基层和第二成形幅材之间的所述可固化组合物的滚动料堆,所述可固化组合物包含可固化聚合物材料前体;

[0064] 使第一成形幅材、基层、第二成形幅材和可固化组合物各自的至少一部分穿过辊隙,以得到可固化层前体,同时可固化组合物的所述至少一部分被夹在基层和第二成形幅材之间;

[0065] 至少部分地固化所述可固化层前体,以得到包含第二聚合物材料的透明保护层;

[0066] 将第一成形幅材从基层上分离;

[0067] 将第一粘合剂层设置在基层的第一主表面上；

[0068] 置备可热成形基底，所述可热成形基底具有第一主表面和与其第一主表面相对的第二主表面；以及

[0069] 将所述第一粘合剂层永久地粘附到可热成形基底的第二主表面。

[0070] 在某些实施例中，可热成形基底和基层中的至少一者包含着色剂，并且基层和可热成形基底的组合为不透明或半透明的。在某些实施例中，所述方法还包括将第二粘合剂层设置在可热成形基底的第一主表面上。在某些实施例中，所述第一聚合物材料和所述第二聚合物材料中的至少一者选自有机硅、聚醚、丙烯酸树脂、聚氨酯、以及它们的组合。在某些实施例中，所述第一聚合物材料和所述第二聚合物材料中的至少一者包括聚氨酯。在某些实施例中，所述聚氨酯具有含量为 35 至 65 重量%的硬链段。

[0071] 在另一方面，本发明提供一种根据本发明的制造多层制品的方法制造的多层制品。

[0072] 有利地，根据本发明的多层制品的方法具有低涂覆缺陷率，可用很少或不用挥发性有机溶剂实施，适于制备具有在来源于溶剂的单个涂层中所无法实现的厚度的膜，并且不易形成机械特性各向异性的膜。另外，根据本发明的制造多层制品的方法适用于制造含有特定效果（例如，金属薄片、珠光）颜料的多层制品。

[0073] 以下定义适用于整个说明书和权利要求书。

[0074] “粘附体”指被粘附的对象。

[0075] “基本上各向同性的”指至少一种机械特性沿着长度方向和宽度方向不改变或仅稍微改变，并且还指在整个厚度方向上不具有有机溶剂梯度。因此，当聚合物层沿其长度测量时的至少一个机械特性不同于沿其宽度测量的相同机械特性时，挤出的聚合物层不被认为是基本上各向同性的。另外，溶剂铸膜成的聚合物层不被认为是基本上各向同性的，这时聚合物层沿其整个厚度方向上具有有机溶剂浓度梯度。这种浓度梯度通常表示聚合物层是溶剂铸膜成的。

[0076] “实质上各向同性的”指相对于长度和宽度具有相同的机械特性，并且相对于厚度不具有有机溶剂梯度。

[0077] “基本上不含溶剂”指含有少于或等于 0.5 重量%的挥发性有机溶剂。

[0078] “实质上不含溶剂”指含有少于或等于 0.3 重量%的挥发性有机溶剂。

[0079] “成形幅材”指膜、层、带或其他幅料状基底，其主表面上可剥离地或永久地形成有基层或保护透明层的对应主表面。

[0080] 除非另外指明，“层”指单体的层。

[0081] “单组份 (One-part) 氨基甲酸酯”和“双组份 (two-part) 氨基甲酸酯”指可反应而形成聚氨酯的可固化树脂。

[0082] 涉及两个粘附体的“永久地粘附”指在不引起对粘合剂层或两个粘附体中任一个的严重的物理损坏（例如，撕裂或扯坏）的情况下机械上不可分离，

[0083] “聚氨酯”指在主链上具有重复的具有 $-OC(=O)NH-$ 和 / 或 $-HNC(=O)NH-$ 基团的亚单元的聚合物。

[0084] “可热成形的”指能够被热成形。

[0085] “热成形”指这样的过程，其中材料（通常包括有机聚合物材料）片或膜被加热至

成形温度,然后在温度受控的单面模具上方拉伸或拉伸到其中。片被保持为抵靠着模具表面,直到冷却下来。然后从所述片或膜上修剪下成形的部分。

[0086] “挥发性有机溶剂”指在 1 大气压 (101.3kPa) 下具有小于或等于 250℃ 的初始沸点的任何有机溶剂。

[0087] 本发明的其他目的和优点将根据以下的附图、说明书和权利要求而显见,附图中相同的标记指代相同的部件。

附图说明

[0088] 图 1 是根据本发明的示例性多层制品的侧视图;

[0089] 图 2 是根据本发明的示例性多层制品的侧视图;

[0090] 图 3 是根据本发明的热成形的示例性多层制品的侧视图;

[0091] 图 4 是汽车的透视图,其示出根据本发明的成形为车体部件和饰件(trim)的多层制品;以及

[0092] 图 5 是显示根据本发明的多层制品的示例性形成方法的透视示意性侧视图。

[0093] 虽然本发明可修改为各种变化形式和替代形式,但将会详尽描述已通过举例方式在附图中示出的细节。然而应当理解,目的不是要将本发明限定为所述的特定实施方式。相反,其目的在于涵盖属于本发明的精神和范围之内内的所有修改形式、等同形式和替代形式。

具体实施方式

[0094] 以下,为帮助对本发明原理的理解而描述本发明的具体实施例,并使用特定语言来描述具体实施例。然而不言而喻,使用特定语言并不旨在限制本发明的范围。对于本发明所属领域的普通技术人员而言,变更、进一步修改、以及本发明原理的这类进一步应用被认为会正常发生。

[0095] 多层制品的示例性实施例概括地示出于图 1 中。现在参照图 1,多层制品 100 包括可热成形基底 110、可选的粘合剂层 120 和基层 130。可热成形基底 110 具有第一主表面 112 和与第一主表面 112 相对的第二主表面 114。基层 130 具有第一主表面 142 和与第一主表面 142 相对的第二主表面 144。基层 130 的第一主表面 142 永久地结合到可热成形基底 110 的第二主表面 114。在一些实施例中,可热成形基底 110 包括可选的粘结层 111(包括第二主表面 114)和本体部分 108。基层 130 永久地粘附并共价地键合(也就是说,通过共价化学键的连续序列键合)到可热成形基底 110。

[0096] 如果存在的话,可选的透明保护层 150 具有第一主表面 152 和与第一主表面 152 相对的第二主表面 154。可选的透明保护层 150 的第一主表面 152 接触并永久地粘附到基层 130 的第二主表面 144。

[0097] 如果存在的话,可选的保护衬片 180 可剥离地粘附到基层 130 的第二主表面 144 上,或者如果存在可选的透明保护层 150 的话,则可选的保护衬片 180 可剥离地粘附到透明保护层 150 的第二主表面 154 上。

[0098] 可热成形基底 110

[0099] 可热成形基底可(例如)采取膜(例如,连续膜)和/或片的形式。可热成形基底可以是柔软且挠性的、刚硬且自承的、或它们之间的任何硬度。可热成形基底可具有任意

厚度 ;通常,在约 0.01 毫米和 10 毫米之间,更典型地在约 0.1 毫米和 5 毫米之间,但是对此不作要求。

[0100] 可热成形基底可以是平坦的或可以变平的,或者其可形成为与车体部件或一些其它三维形状对应的形状。通常,可热成形基底将具有足够的尺寸,以使其可容易地与工业热成形设备结合使用,但是对此不作要求。可热成形基底或至少其本体部分可包含在热成形工艺中适用的温度下呈现充分可变形性的一种或多种热塑性材料和 / 或轻度共价地交联的聚合物材料。这类材料的实例包括 :含氟聚合物,例如氟化乙烯 - 丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯和聚三氟氯乙烯 ;热塑性有机硅 ;聚醚 ;丙烯酸树脂 (例如,聚 (丙烯酸丁酯)、聚 (甲基丙烯酸异丁酯)、聚 (丙烯酸甲酯)、聚 (甲基丙烯酸甲酯)、聚 (甲基丙烯酸丙酯) 和聚丙烯腈) ;聚酯,例如聚 (对苯二甲酸乙二醇酯)、聚对苯二甲酸乙二醇酯乙二醇和聚己内酯 ;聚乙烯醚,例如聚醋酸乙烯酯 ;纤维素,例如乙基纤维素、醋酸纤维素、丙酸纤维素、醋酸丁酸纤维素和硝酸纤维素 ;聚烯烃,例如聚 (4- 甲基 -1- 戊烯)、聚丁烯、聚异丁烯、聚苯乙烯 (包括高抗冲聚苯乙烯)、聚乙烯 (包括低密度和高密度聚乙烯) 和聚丙烯 ;丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物 ;聚醚酰胺 ;聚醚醚酮 ;聚醚酰亚胺 ;聚碳酸酯 ;离子键树脂,例如可按品名 SURLYN 由 E. I. du Pont de Nemours (Wilmington, DE) 销售的离子键树脂 ;天然橡胶 ;聚酰胺,例如尼龙 -6 和尼龙 -6,6 ;聚酰亚胺 ;热塑性聚氨酯 ;苯乙烯和丙烯腈的共聚物 ;苯乙烯和丁二烯的共聚物 ;聚碳酸酯 ;以及它们的共混物和混合物。

[0101] 这些材料可与添加剂联合使用,所述添加剂例如增塑剂、流动添加剂 (flow additive)、填充剂、抗氧化剂、抗光剂、着色剂 (例如,染料、金属薄片或颜料) 和阻燃剂。

[0102] 可热成形基底可具有多个层或组成部分 (例如在与基层相对的一侧上),或者其可以是单体的可热成形基底。

[0103] 可热成形基底可作表面处理,其包括第二主表面的至少一部分,以提高与基层的粘附力。表面处理的实例包括火焰处理、电晕处理和单体的反应性接枝 (例如,在具有与基层或用于制作基层的单体和 / 或低聚物反应的至少一个官能团 (例如,羟基、环氧、三烷氧基甲基硅烷基或羧基) 的可自由基聚合的单体存在的情况下通过电子束辐射)。可用于这种反应性接枝的单体的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、2- 羟基乙基丙烯酸酯、2- 三乙氧基甲基硅烷基甲基丙烯酸酯、缩水甘油基甲基丙烯酸酯和缩水甘油基丙烯酸酯。这类处理通常可用于为低能材料 (例如,聚烯烃 (例如聚丙烯、聚乙烯)、有机硅和含氟聚合物) 提高粘附力。

[0104] 可选的粘结层

[0105] 可选地,可热成形基底的第二主表面的至少一部分可包括粘结层,可选地,所述粘结层可共价地键合到可热成形基底 110 的本体部分,并键合到可选的粘合剂层 120 或基层 130。适用于粘结层的材料的实例包括聚酰胺、乙烯 - 醋酸乙烯共聚物、氯化聚烯烃、马来酸酐接枝聚合物以及它们的组合。

[0106] 可选的粘合剂层 120

[0107] 可选的粘合剂层可包括能够永久地将基层粘附到可热成形基底上的任何粘合剂。例如,粘合剂层可包括压敏粘合剂、热熔粘合剂或它们的组合。压敏粘合剂的实例包括增粘的或未增粘的材料,例如增粘的天然橡胶、增粘的合成橡胶、增粘的苯乙烯嵌段共聚物、自粘性或增粘的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物、自粘性或增粘的聚 (α - 烯烃) 和自粘性或

增粘的有机硅。热熔粘合剂的实例包括基于聚酯、乙烯-醋酸乙烯 (EVA)、聚酰胺、聚氨酯和聚醚的热熔粘合剂。可选的粘合剂层可具有任意厚度,但是通常将具有 1 微米至 100 微米范围内的厚度。

[0108] 可选的粘合剂层可通过任何合适的方法施加。例如,可选的粘合剂层可在施加基层之前施加到可热成形基底上,或者其可被施加到基层上,随后结合到可热成形基底。可选的粘合剂层的合适的施加方法包括(例如)喷涂、溶剂涂覆和层合。

[0109] 基层 130

[0110] 基层 130 包括一种施用时可热成形的材料。

[0111] 适合用于基层 130 的聚合物材料的实例包括可熔融加工的聚合物材料,例如热塑性或轻度交联的聚合物材料,在一些情况下,甚至是热固性聚合物材料。如本文中所用,术语“热固性”指化学交联至不可能发生熔体流动的程度。

[0112] 合适的聚合物材料的实例包括有机硅(例如,可选地在存在适当的催化剂的情况下,通过湿固化有机硅树脂而制成)、聚醚(例如,可选地在存在合适的催化剂的情况下,从单组份或双组份环氧树脂的聚合反应获得)、丙烯酸(例如,通过丙烯酸单体的热或光聚合反应制成)、聚氨酯(例如,可选地在存在适当的催化剂的情况下,通过单组份或双组份氨基甲酸乙酯树脂的冷凝聚合反应制成)以及它们的组合。

[0113] 通常,所述聚合物材料由处于或接近环境条件时不挥发气体的组分(例如,单体、低聚物、硬化剂、引发剂)制备。因此,通常期望将包含基层 130 的组分放置在真空下,以在形成基层 130 之前去除挥发性组分。通常,为了实现有用的膜性能,加成可聚合单体和低聚物(例如,环氧、丙烯酸酯)的官能度应该为至少一(1),更典型地为至少 1.1、1.2、1.3、1.4、1.5 或甚至至少 1.8 或 2.0 或更高。通常,为了实现有用的膜性能,冷凝可聚合的单体和低聚物(例如,烷氧基硅烷、双组份氨基甲酸酯)的官能度应当针对每个反应性组分(例如,聚异氰酸酯/多元醇对)为至少二(2),更典型地为至少 2.1、2.2、2.3、2.4、2.5 或甚至至少 2.8 或 3.0 或更高。通常,低官能度与相对增加的延展性(例如,断裂伸长率)和相对低的硬度相关,而高官能度通常跟与此相反的情况关联。

[0114] 也可使用上述可固化单体和低聚物的组合(例如,有机硅/丙烯酸酯或氨基甲酸酯/丙烯酸酯)。材料的特定选择通常将取决于基层 130 的期望物理特性(例如,强度、外观、耐候性、可成形性、耐磨性)。

[0115] 制备它们的有机硅和可固化体系是熟知的。有机硅可通过(例如)对湿固化有机硅(例如,RTV 有机硅)、双组份有机硅(例如,羟基封端的聚二甲基聚硅氧烷的组分 A 和三烷氧基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷的组分 B)进行固化来获得,或通过利用硅氢化反应催化剂对乙烯基置换的聚二甲基硅氧烷和氢化物封端的聚二甲基硅氧烷进行光或热固化来获得。另外,有机硅可从单体硅烷制备,所述单体硅烷例如二甲氧基二甲基硅烷、二甲氧基二乙基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、二乙氧基二乙基硅烷和其它二烷氧基二烷基硅烷;三甲氧基甲基硅烷、三甲氧基乙基硅烷、三甲氧基丙基硅烷、三乙氧基甲基硅烷、三乙氧基乙基硅烷和其它三烷氧基烷基硅烷;四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷和其它四烷氧基硅烷;甲基三(甲氧基乙氧基)硅烷和其它烷氧基烷氧基硅烷;甲基三异丙氧基硅烷和其它烯氧基硅烷;甲基三乙酰氧基硅烷和其它酰氧基硅烷。可选地,可包括酸催化剂,例如,乙酸、丙酸和脂肪酸。

[0116] 制备它们的聚醚和可固化体系是熟知的。聚醚的实例包括含有乙烯氧基、丙烯氧基和 / 或丁烯氧基单体单元的聚合物。聚醚可以是非交联的,但是更典型的是通过环氧单体和树脂的固化而交联地(热固性)制造。

[0117] 适用的环氧单体的实例包括三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚、1,4-丁二醇二缩水甘油基醚、乙二醇二缩水甘油基醚、环己烷二甲醇二缩水甘油基醚、聚丙二醇二缩水甘油基醚、聚二醇二缩水甘油基醚、1,6-己二醇二缩水甘油基醚、三羟甲基乙烷三缩水甘油基醚、蓖麻油三缩水甘油基醚、丙氧基化的甘油三缩水甘油基醚、甘油聚缩水甘油基醚;双甘油聚缩水甘油基醚;甘油丙氧基化物三缩水甘油基醚;三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚;山梨醇聚缩水甘油基醚;聚(乙二醇)二缩水甘油基醚;聚(丙二醇)二缩水甘油基醚;新戊基乙二醇二缩水甘油基醚;N,N-二缩水甘油基-4-缩水甘油氧基苯胺;N,N-二缩水甘油基甲苯胺;环己烷-1,2-二羧酸二缩水甘油酯;二缩水甘油双酚A;二缩水甘油双酚A的聚合物;缩水甘油基末端封端的聚(双酚A-共-环氧氯丙烷);氢化双酚A环氧丙烷加合物的二缩水甘油基醚;对苯二甲酸的二缩水甘油基酯;二缩水甘油 1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酯;螺环乙二醇二缩水甘油基醚;对苯二酚二缩水甘油基醚及其衍生物、环氧丙烷、环氧氯丙烷、氧化苯乙烯、氧化乙烯基环己烯、二氧化乙烯基环己烯、缩水甘油、氧化丁二烯、双酚A的二缩水甘油基醚、氧化环己烯、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-3,4-环氧-6-甲基环己基甲酸酯、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯、二氧化双环戊二烯、环氧化聚丁二烯、1,4-丁二醇二缩水甘油基醚、甲阶酚醛树脂或线型酚醛树脂的聚缩水甘油基醚、间苯二酚二缩水甘油基醚和环氧硅树脂(例如,具有脂环族环氧基或缩水甘油基醚基团的二甲基硅氧烷)以及它们的混合物。环氧树脂和单体可(例如)利用光催化剂或路易斯酸(例如, BF_3) 来聚合。

[0118] 双组份环氧树脂(例如,具有胺或硫醇硬化剂的组份A和具有环氧基团官能化树脂的组份B)来源广泛并且也可被使用。

[0119] 丙烯酸类聚合物可通过可自由基聚合的单体(例如,(甲基)丙烯酸酯(即,丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯)和乙烯基酯官能化材料)的自由基聚合来制备。(甲基)丙烯酸酯特别有用。它们可以是单体和 / 或低聚物,例如(甲基)丙烯酸酯(甲基)丙烯酸酰胺、乙烯基吡咯烷酮和吡内酯。这种单体包括一-、二-或聚丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸、丙烯酸正己酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸烯丙酯、二丙烯酸甘油酯、三丙烯酸甘油酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、三甲醇三丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、四丙烯酸季戊四醇酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、双[1-(2-丙烯酰氧基)]-p-乙氧基苯基二甲基甲烷、双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-p-丙氧基苯基-二甲基甲烷、三-羟乙基异氰脲酸酯三甲基丙烯酸酯;分子量为 200-500 克 / 摩尔的聚乙二醇的双-甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯化的单体的共聚混合物(例如在美国专利 No. 4,652,274(Boettcher 等人)中描述的那些)、丙烯酸酯化的低聚物(例如在美国专利 No. 4,642,126(Zador 等人)中描述的那些),所述专利的公开内容以引用方式并入本文中。通常,热引发剂(例如,过氧化物或诸如偶氮二(异丁腈)的偶氮引发剂)或光引发剂(例如,可按品名 DAROCUR 和 IRGACURE 得自 Ciba Specialty

Chemicals(Tarrytown, NY))。

[0120] 固化上述单体的方法和催化剂记载于美国专利 No. 5, 252, 694(Willett 等人), 该专利的公开内容以引用方式并入本文中。

[0121] 在某些实施例中, 所述聚合物材料包括聚氨酯。

[0122] 例如, 可选地在存在非反应性组分的情况下, 可通过一个或多个多元醇和 / 或聚胺和 / 或氨基醇与一个或多个聚异氰酸酯的反应来制备聚氨酯。对于其中可能发生风化的施用, 通常期望多元醇、聚胺和 / 或氨基醇以及聚异氰酸酯不含芳族基团。

[0123] 例如, 合适的多元醇包括可可按品名 DESMOPHEN 从宾夕法尼亚州匹兹堡市 (Pittsburgh, PA) 的 Bayer 公司商购获得的材料。多元醇可以是聚酯多元醇 (例如 Desmophen 631A、650A、651A、670A、680、110 和 1150)、聚醚多元醇 (例如 Desmophen 550U、1600U、1900U 和 1950U)、或丙烯酸多元醇 (例如 Demophen A160SN、A575 和 A450BA/A)。

[0124] 合适的聚胺包括 (例如): 脂族聚胺, 例如乙二胺、1,2-二氨基丙烷、2,5-二氨基-2,5-二甲基己烷、1,11-二氨基癸烷、1,12-二氨基十二烷、2,4-和 / 或 2,6-六氢甲苯二胺和 2,4'-二氨基-二环己基甲烷; 和芳族聚胺, 例如 2,4-和 / 或 2,6-二氨基甲苯和 2,4'-和 / 或 4,4'-二氨基二苯甲烷; 胺封端的聚合物, 例如可可按品名 JEFFAMINE 聚丙二醇二胺 (例如, Jeffamine XTJ-510) 得自 Huntsman Chemical (Salt Lake City, UT) 的那些和可可按品名 Hycar ATBN (胺封端的丙烯腈丁二烯共聚物) 得自 Noveon Corp. (Cleveland, OH) 的那些, 以及在美国专利 No. 3, 436, 359 (Hubin 等人) 和美国专利 No. 4, 833, 213 (Leir 等人) (胺封端的聚醚和聚四氢呋喃二胺) 中公开的那些; 以及它们的组合。

[0125] 合适的氨基醇包括 (例如) 2-氨基乙醇、3-氨基丙醇-1-醇、上述化合物的烷基取代的版本, 以及它们的组合。

[0126] 合适的聚异氰酸酯化合物包括 (例如): 芳族二异氰酸酯 (例如, 2,6-甲苯二异氰酸酯; 2,5-甲苯二异氰酸酯; 2,4-甲苯二异氰酸酯; 间亚苯基二异氰酸酯; 对亚苯基二异氰酸酯; 亚甲基双 (邻-氯苯基二异氰酸酯); 亚甲基二亚苯基-4,4'-二异氰酸酯; 聚碳化二亚胺改性的亚甲基二亚苯基二异氰酸酯; (4,4'-二异氰酸根合-3,3', 5,5'-四乙基) 二苯甲烷; 4,4-二异氰酸根合-3,3'-二甲氧基联苯 (邻-二甲氧基苯胺二异氰酸酯); 5-氯-2,4-甲苯二异氰酸酯; 和 1-氯甲基-2,4-二异氰酸根合苯)、芳族-脂族二异氰酸酯 (例如, 间-苯二甲基二异氰酸酯和四甲基间苯二甲基二异氰酸酯); 脂族二异氰酸酯 (例如, 1,4-二异氰酸根合丁烷; 1,6-二异氰酸根合己烷; 1,12-二异氰酸根合十二烷; 和 2-甲基-1,5-二异氰酸根合戊烷); 环脂族二异氰酸酯 (例如, 亚甲基双环亚己基-4,4-二异氰酸酯; 3-二异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯 (异佛尔酮二异氰酸酯); 2,2,4-三甲基己基二异氰酸酯; 和环亚己基-1,4-二异氰酸酯)、由两个异氰酸酯官能团封端的聚合化合物或低聚化合物 (如聚氧化烯、聚酯、聚丁二烯等) (例如甲苯-2,4-二异氰酸酯-封端的聚氧化丙烯二醇的二氨基甲酸酯); 可可按品名 MONDUR 或 DESMODUR (例如 Desmodur XP7100 和 Desmodur N3300A) 从 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA) 商购获得的聚异氰酸酯; 以及它们的组合。

[0127] 在一些实施例中, 所述聚氨酯包括含有至少一种聚异氰酸酯和至少一种多元醇的组分的反应产物。在一些实施例中, 所述聚氨酯包括含有至少一种聚异氰酸酯和至少一种

多元醇的组分的反应产物。在一些实施例中,所述至少一种聚异氰酸酯包括脂族聚异氰酸酯。在一些实施例中,所述至少一种多元醇包括脂族多元醇。在一些实施例中,所述至少一种多元醇包括聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇。

[0128] 通常,聚氨酯是可延展的和/或柔韧的。例如,聚氨酯或含有聚氨酯的任何层的断裂伸长百分比(在环境条件下)可为至少10%、20%、40%、60%、80%、100%、125%、150%、175%、200%、225%、250%、275%、300%、350%或甚至400%或更高。

[0129] 在某些实施例中,聚氨酯具有硬链段(通常为以任意组合与一种或多种聚异氰酸酯对应的链段),其量为从35重量%、40重量%或45重量%最多至50重量%、55重量%、60重量%或甚至65重量%。

[0130] 如本文所用:wt%指基于材料的总重量的重量百分比,

[0131] 硬链段 wt% = (短链二醇和多元醇的重量 + 短链二 - 或聚异氰酸酯的重量) / 树脂的总重量

[0132] 其中:

[0133] 短链二醇和多元醇的当量重量 ≤ 185 克 / 当量,并且官能度 ≥ 2 ;且

[0134] 短链异氰酸酯的当量重量 ≤ 320 克 / 当量,并且官能度 ≥ 2 。

[0135] 对于双组份氨基甲酸酯通常包括一种或多种催化剂。用于双组份氨基甲酸酯的催化剂是熟知的,包括(例如)基于铝、铋、锡、钒、锌、锡和锆的催化剂。锡基催化剂被发现可显著降低在聚氨酯的形成过程中的逸气量。锡基催化剂的实例包括二丁基锡化合物,例如二醋酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酰丙酮酸二丁基锡、二硫醇二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二马来酸二丁基锡、丙酮基丙酮酸二丁基锡和氧化二丁基锡。如果存在催化剂,则任何催化剂的含量通常为按重量计至少200份每百万份(200ppm)、300ppm或更高;但是,对此不作要求。

[0136] 更多合适的双组份氨基甲酸酯在美国专利 No. 6, 258, 918 B1(Ho 等人)和 No. 5, 798, 409(Ho) 中有所描述,所述专利的公开内容以引用方式并入本文中。

[0137] 通常,在双组份氨基甲酸酯中聚异氰酸酯对多元醇、聚胺和/或氨基醇的量按照大约化学计算当量来进行选择,但是在一些情况下可能需要将相对量调整为其它比率。例如,为了确保多元醇、聚胺和/或氨基醇的高度结合,聚异氰酸酯在化学计量上的轻微过量也许是有效的,但是在聚合反应之后存在的任何过量的异氰酸酯基团通常会与具有反应性氢的材料(例如,外来的水分、醇、胺等)反应。

[0138] 基层 130 还可包括一种或多种可选的添加剂,例如,阻燃剂、填充剂、抗氧化剂、UV 光吸收剂、受阻胺光稳定剂(HALS)、增塑剂和流变改性剂。

[0139] 在一些实施例中,基层 130 可含有一种或多种挥发性有机溶剂,所述挥发性有机溶剂的量通常小于约5%,更典型地小于1%,更典型地小于0.5%,甚而更典型地其量小于0.3%或甚至0.1%,或者基层 130 可甚至实质上不含溶剂。

[0140] 基层 130 可具有任意厚度且可与可热成形基底在边界上共延,或者其可仅设置在可热成形基底的主表面的一部分或分开的部分上。通常,基层 130 的厚度为从约0.3密耳(8微米)至约20密耳(0.51毫米)的厚度,更典型地为从约3密耳(80微米)至约7密耳(0.2毫米)的厚度。

[0141] 有利地,例如,如果按照根据本发明的方法的至少一些实施例制造,则基层 130 可

为基本上或甚至实质上各向同性的,和 / 或基本上或甚至实质上不含溶剂。这是在所得的基层 130 不发生取向的条件下,在两个成形幅材之间聚合基层前体的典型结果,甚至在存在挥发性有机溶剂的情况下,由于在溶剂铸膜过程中发生的蒸发而不形成挥发性有机溶剂梯度。

[0142] 作为另一种选择或除此之外,例如,如果按照根据本发明的方法的至少一些实施例制造,则基层 130 的第一和第二主表面各可为其对应的成形幅材的主表面的基本相反的像。这一特征可直接由在两个成形幅材之间形成基层 130 引起,使得在基层 130 紧密接触两个对应成形幅材的主表面的同时发生基层前体的聚合反应以形成基层 130,从而将预定表面形貌特征赋予基层 130 的第一和第二主表面 (142、144),每个预定形貌特征为对应幅材成形基底的主表面的基本相反的像。在一些实施例中,成形幅材可包含可剥离衬片 (剥离衬片)。在一些实施例中,可热成形基底构成所述成形幅材中的一种。在一些实施例中,可热成形基底和可选的粘合剂层构成所述成形幅材中的一种。

[0143] 在某些实施例中,例如,如果根据图 5 中大致示出的本发明的方法制造,则基层 130 可实质上消除可见表面缺陷,即没有人肉眼在 0.3 米距离处以正常 20/20 视力可观察到的表面缺陷。

[0144] 基层 130 可具有任何所需的外观,例如从粗糙至光滑。如果基层 130 形成多层制品的外表面,则可能理想的是在基层 130 的第二主表面的基本所有区域上 (包括那些已永久变形 (即发生变形的) 的区域),根据 ASTM 测试方法 D2457-03 “塑料膜和固体塑料的镜面光泽度的标准测试方法”,基层 130 的第二主表面的 60 度角光泽度 (60 degree gloss) 为至少约 60 光泽度单位,典型地为至少约 80 光泽度单位。类似地,如果基层 130 形成多层制品的外表面,则可能理想的是在基层 130 的第二主表面的基本上所有区域上 (包括那些已永久变形的区域),根据 ASTM 测试方法 D5767-95 “涂层表面的鲜映性光泽度的仪器测量的标准测试方法”,基层 130 的第二主表面的鲜映性为至少约 60,典型地为至少约 80。

[0145] 在一些实施例中,基层 130 的第二主表面呈现表面形状恢复性。如本文所用,术语“表面形状恢复性”指材料 (例如,基层或透明保护层) 的表面自然地或通过加热从其中造成的凹陷快速恢复到其先前无凹陷的视觉外观的能力。并非意在受理论约束,据信表面形状恢复性至少部分地由聚合物材料 (例如,基层 130 或透明保护层 250 中的) 所形成的三维交联网络 (化学的或物理的) 的存在引起,其中所述交联通过柔性链段分离,所述柔性链段具有足够的分子量以使得链段在初始形成时至少伸缩为随机卷绕但如果发生变形 (例如凹陷) 则线性延伸。一经放置或加热,材料即可恢复到其初始尺寸;就这种聚合物材料层的表面而言,所述表面将恢复其初始外观。

[0146] 能够实现这种行为的链段的实例包括衍生自分子量接近至少约 1500、2000、2500 或甚至至少约 3000 克每摩尔或更高的聚酯二醇或聚醚二醇的聚氨酯链段。

[0147] 可选的透明保护层 150

[0148] 可选地,透明保护层 150 可与基层 130 结合而存在。透明保护层可包括能够形成透明膜的任何材料。实例包括在汽车行业中熟知用作清漆或清漆膜的任何材料。清漆可通过 (例如) 溶剂铸膜方式来施加。清漆膜 (通常在其主表面上具有压敏粘合剂层) 可利用传统技术来层合。

[0149] 适合用于形成透明保护层 150 的材料的其它实例包括在美国专利 No. 6, 258, 918

B1 (Ho 等人) 和 No. 5, 798, 409 (Ho) 中描述的透明聚氨酯。

[0150] 可选的透明保护层 150 可具有任意厚度, 且可与基层 130 在边界上共延, 或者其可被仅设置在基层 130 的第二主表面的一部分或分开的部分上。通常, 透明保护层 150 的厚度为约 0.4 密耳 (10 微米) 至约 30 密耳 (0.76 毫米) 的厚度, 更典型地为约 6 密耳 (200 微米) 至约 14 密耳 (0.36 毫米) 的厚度。

[0151] 可选的保护衬片 180

[0152] 可以存在可选的保护衬片 180, 该衬片与基层 130 的第二主表面或可选的透明层 (如果存在的话) 的第二主表面的最外侧接触且可剥离地粘附到。合适的保护衬片包括 (例如) 聚合物片、膜或纸, 可选地涂覆有粘合剂或低表面能涂层。合适的低表面能涂层可包括 (例如) 由聚丙烯酸酯、有机硅和 / 或含氟化合物形成的那些。

[0153] 多层制品的其它示例性实施例概括地示出于图 2 中。现在参照图 2, 多层制品 200 包括可热成形基底 110、可选的粘合剂层 120 和基层 240。基层 240 具有第一主表面 242 和与第一主表面 242 相对的第二主表面 244。在各种实施例中, 基层 240 可接触并永久地粘附到可热成形基底 110 上, 或者其可通过可选的粘合剂层 120 永久地粘附到可热成形基底 110 上。在一些实施例中, 可热成形基底 110 包括可选的粘结层 111 (包括第二主表面 114) 和本体部分 108。透明保护层 250 具有第一主表面 252 和第二主表面 254。透明保护层 250 的第一主表面 252 接触并永久地粘附到基层 240 的第二主表面 244 上。如果存在的话, 可选的保护衬片 180 可剥离地粘附到透明保护层 250 的第二主表面 254 上。

[0154] 在这些实施例中, 可热成形基底 110、可选的粘合剂层 120 和可选的保护衬片 180 如上所述。

[0155] 基层 240

[0156] 基层 240 包括聚合物材料。在一些实施例中, 基层 240 与基层 130 一样, 但在其它实施例中是不一样的。

[0157] 可用于基层 240 的聚合物材料的实例包括所有适用于基层 130 的那些材料, 但还另外包括或替代地包括不适于实现基层 130 的期望特性的其它聚合物材料。例如, 基层 240 可由挤出的热塑性材料形成, 所述热塑性材料包括 (例如) 一种或多种热塑性聚烯烃、热塑性聚氨酯、热塑性丙烯酸树脂、热塑性含氟聚合物、热塑性聚酰胺、热塑性聚酯、热塑性聚碳酸酯或它们的组合。另外, 基层 240 可通过 (例如) 利用凹版印刷式涂覆通过溶剂铸膜方法来形成。在这类情况下, 基层 240 通常包含分散在聚合物粘合剂 (可以是热塑性或热固性的) 中的一种或多种着色剂。聚合物粘合剂的实例包括丙烯酸树脂、氨基甲酸酯、有机硅、聚醚、酚醛树脂、氨基塑料以及它们的组合。基层 240 还可通过印刷油墨来形成。

[0158] 基层 240 还可包括一种或多种可选的添加剂, 例如, 阻燃剂、填充剂、抗氧化剂、UV 光吸收剂、受阻胺光稳定剂 (HALS)、增塑剂和流变改性剂。

[0159] 在一些实施例中, 基层 240 可含有一种或多种挥发性有机溶剂, 其含量通常小于约 5%, 更典型地小于 1%, 更典型地小于 0.5%, 甚至更典型地其含量小于 0.3% 或甚至 0.1%, 或者基层 240 甚至可实质上不含溶剂。

[0160] 基层 240 可具有任意厚度并且可与可热成形基底在边界上共延, 或者其可仅设置在可热成形基底的主表面的一部分或分开的部分上。通常, 基层 240 的厚度为约 0.3 密耳 (8 微米) 至约 20 密耳 (0.51 毫米) 的厚度, 更典型地为约 3 密耳 (80 微米) 至约 7 密耳

(0.2 毫米) 的厚度。

[0161] 透明保护层 250

[0162] 透明保护层 250 首先是透明的, 然而可以有颜色, 或更典型地实质上没有颜色。

[0163] 可用于透明保护层 250 的聚合物材料的实例包括所有适用于基层 130 的那些材料, 不同的是含很少或不含着色剂。

[0164] 透明保护层 250 可具有任意厚度并且可与基层 240 在边界上共延, 或其可被仅设置在基层 240 的第二主表面的一部分或分开的部分上。通常, 透明保护层 250 的厚度为约 0.4 密耳 (10 微米) 至约 30 密耳 (0.76 毫米) 的厚度, 更典型地为约 6 密耳 (0.2 毫米) 至约 14 密耳 (0.36 毫米) 的厚度。

[0165] 有利地, 例如, 如果按照根据本发明的方法的至少一些实施例制造, 则透明保护层 250 可为基本上或甚至实质上各向同性的, 和 / 或基本上或甚至实质上不含溶剂。这是在所得的透明保护层 250 不发生取向的条件下, 在两个成形幅材之间聚合透明保护层前体的典型结果, 甚至在存在挥发性有机溶剂的情况下, 由于在溶剂铸膜过程中发生的蒸发而不形成挥发性有机溶剂梯度。

[0166] 作为另一种选择或除此之外, 例如, 如果按照根据本发明的方法的至少一些实施例制造, 则透明保护层 250 的第一和第二主表面各可为其对应成形幅材的主表面的基本相反的像。这一特征可直接由在两个成形幅材之间形成透明保护层 250 引起, 使得在透明保护层 250 紧密接触两个对应成形幅材的主表面的同时发生透明保护层前体的聚合反应而形成透明保护层 250, 从而将预定表面形貌特征赋予透明保护层 250 的第一和第二主表面 (252、254), 每个预定形貌特征为对应幅材成形基底的主表面的基本相反的像。在一些实施例中, 成形幅材可包括可剥离衬片 (剥离衬片)。在一些实施例中, 可热成形基底构成所述成形幅材中的一种。在一些实施例中, 可热成形基底和可选的粘合剂层构成所述成形幅材中的一种。

[0167] 在某些实施例中, 例如, 如果根据大致示出于图 5 的本发明的方法制造, 透明保护层 250 可实质上消除可见表面缺陷。

[0168] 透明保护层 250 可具有任何所需的外观, 例如从粗糙至光滑。如果透明保护层 250 形成多层制品的外表面, 则可能期望的是在基层 130 的第二主表面的基本所有区域上 (包括那些已永久变形 (即发生形变) 的区域), 根据 ASTM 测试方法 D2457-03 “塑料膜和固体塑料的镜面光泽度的标准测试方法”, 基层 130 的第二主表面的 60 度角光泽度为至少约 60 光泽度单位, 典型地为至少约 80 光泽度单位。类似地, 如果透明保护层 250 形成多层制品的外表面, 则可能期望的是在透明保护层 250 的第二主表面的基本所有区域上 (包括那些已永久变形的区域), 根据 ASTM 测试方法 D5767-95 “涂层表面的鲜映性光泽度的仪器测量的标准测试方法”, 透明保护层 250 的第二主表面的鲜映性为至少约 60, 典型地为至少约 80。

[0169] 由于透明保护层 250 具有与基层 130 实质上相同的组成, 因此在一些实施例中, 透明保护层 250 的第二主表面同样呈现表面形状恢复性。

[0170] 着色剂

[0171] 在根据本发明的多层制品的某些实施例中, 多层制品的至少一个基底和 / 或至少一层还包含着色剂。根据着色剂的量以及任何色层或基底的厚度, 基底或受影响的层可以是透明的、半透明的或不透明的。例如, 基层 (例如 130 或 240) 和可热成形基底的组合可

以是不透明的或者是半透明的。

[0172] 着色剂的实例包括汽车或绘画领域中熟知的任何着色剂（例如，高性能或汽车级颜料（无论是彩色的、白色的还是黑色的）、珠光颜料、二氧化钛、二氧化钛、炭黑、金属薄片、染料以及它们的组合）。通常，针对多层制品的预期用途以及与基层的其它组分的相容性，选择具有可接受的耐光性和风化特性的着色剂。可使用多于一种着色剂的组合。应当使用足够的着色剂，以使得多层制品中的基层 130 为不透明的或半透明的；然而，过量的着色剂往往会使基层 130 的物理特性变差。通常，着色剂的量将小于基层 130 的总重量的约 20%、15%、10%、7% 或 5%，但是对此不作要求。

[0173] 被称作“金属”漆料的含金属薄片漆料是一种高度专业化类漆料。它们被广泛用于为汽车制造商的产品增添炫目、魅力的效果。金属漆料的特殊外观因漆料涂层内的金属薄片的不规则取向而形成。这种不规则取向直接源于漆料中的溶剂的存在和蒸发。随着溶剂从漆料表面蒸发，在漆料内形成对流，这导致漆料表面冷却，进而导致表面漆料由于热而向漆料内部下沉，在漆料内部表面漆料可从漆料中捕获热然后升回至更多溶剂蒸发的表面，这一过程重复进行。这使金属薄片在涂层内循环，使得它们的取向不规则，从而达到理想的外观。挤出工艺使颜料（例如金属薄片）取向对齐，一般不能实现极好的外观。有利地，在一些实施例中，根据本发明的方法可用于制备“金属”多层制品，取得可与通过溶剂涂覆技术获得的外观相比的外观。

[0174] 制造成型制品的方法

[0175] 图 3 描述了通过包括多层制品 200 的热成形和可选的注射包覆（injection cladding）的方法形成的成型制品 300。虽然示了简单的变形，但是将认识到，也可形成复杂的三维形状。

[0176] 可选的注射包覆 390 接触并永久地粘附到可热成形基底 110 的第一主表面 112 上。

[0177] 可选的注射包覆 390

[0178] 如果存在的话，注射包覆 390 通过注射包覆工艺（稍后描述）形成。适合用于注射包覆的材料实例包括填充的或未填充的聚合物，例如耐冲击改性聚苯乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物、聚酰胺、聚酯、聚丙烯、聚乙烯、聚氨酯、聚醚醚酮、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺以及它们的组合。

[0179] 根据本发明的多层制品可以是（例如）二维的片材、卷材，或者它们可永久地变形为 3 维的简单或复杂形状。

[0180] 根据本发明的多层制品通常是可热成形的，但是对此不作要求。

[0181] 主要有两类热成形工艺。厚度小于 1.5mm（薄规格）的片通常以卷筒方式传送给热成形压机。厚度大于 3mm（0.120 英寸）的片通常被传送给成形压机，以切割成最终尺寸并堆叠在托盘上。大规格热成形通常使用对流烘箱来加热片并将所述片覆盖在阳模、阴模或成对模具上。大规格部件可适用作（例如）永久性结构（例如，汽车、冰箱、矿泉疗养地和淋浴室的墙壁以及电气和电子设备）上的装饰表面。

[0182] 可用的热成形技术包括（例如）真空成形、自由成形、覆盖成形（drape forming）、环模塞压成形、真空快速回缩成形、气胀包模成形、模塞助压成形、双片热成形、压力成形、弯曲成形、热胀成形、吹塑成形和压缩成形（例如，紧合模成形）。上述方法是热成形领域所

熟知的。

[0183] 在热成形之后,在被称作注射包覆的工艺中,根据本发明的多层制品可通过放置到模具上并注射熔化的材料来粘附到面板(例如,车体面板)上,所述熔化的材料通过冷却(注射成型模)和/或热固化(反应注模)而相对于可热成形基底固化。最终结果是具有优质外面装修的模制面板。

[0184] 根据本发明的可用于多层膜的注射包覆的材料包括(例如)填充或未填充的聚合物,例如,耐冲击改性聚苯乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物、聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯、聚氨酯、聚醚醚酮、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺以及它们的组合。

[0185] 有利地,且意想不到地,根据本发明的多层制品可按配方制造得使它们可耐受热成形的应力和温度,且保持基层和(如果存在的话)透明保护层的功能,并提供具有理想美感的高品质外观,其外观相当于或优于对应的涂漆表面,并且其适于“按原样”用于各种应用(例如,车体部件)中。此外,在一些实施例中,所得的制品呈现表面形状恢复性,这有助于在正常使用期间保持表面外观。

[0186] 例如,根据本发明的多层制品能够通过绕轴柄弯曲至少 20 度、30 度、45 度、60 度、70 度或者甚至 90 度的角度而永久变形,导致弯曲角度的曲率半径为 1、2、3、5 或 10 厘米或更大而不会龟裂或破裂,同时保持变形之前的至少 50%、60%、70%、80%或甚至 90%或更高的光泽度和鲜映性。

[0187] 可用根据本发明的多层制品形成的成型制品的数量事实上不受限制。可通过将根据本发明的多层制品的实施例永久变形而形成的成型制品的实例包括:车辆饰件(内饰和/或外饰)、建筑装饰、家用电器(例如,冰箱、炉、洗衣机或干燥机)壳体或其一部分以及车体部件。

[0188] 代表性的车体部件在图 4 中被示出在汽车 400 上,具体地讲,有车顶 460、发动机罩 430、围侧板 440 和 450 以及车门 420。这些和其它车体部件可被操作性地调整(即,在尺寸和设计方面调整),以形成陆上交通工具、飞行器或船舶的部件。例如,车体部件可为选自汽车、卡车、自行车、船、雪地机动车、全地形车辆、摩托车、飞机、直升机、气垫船、公共汽车、手推车和有轨电车的至少一种车辆的车体部件。

[0189] 车辆饰件的代表性实例也示出于图 4 中,具体地说,有保险杠 415、反光镜 425、护栏 435 和轮毂盖 445。车辆饰件的其它实例包括:内饰件,例如,仪表盘面板和中控台;和外饰件,例如挡泥板延长件、轮轴盖、车轮饰环、灯罩、车窗贴边(车窗环绕物)和其它外部装饰件。

[0190] 制造方法

[0191] 图 5 示出了用于形成根据本发明的漆膜复合物和/或其构成层的示例性工艺 500。现在参见图 5,反应性组分 503 被送入动态搅拌器 510 中。混合的组分被掺混以形成反应性组合物 516,该反应性组合物被送到滚动料堆 515 中。虽然显示了形成反应性组合物 516 的典型方法,但是将会认识到,也可使用其它合适的方法(例如,机械搅拌)。滚动料堆 515 设置在第一成形幅材 520(经过辊子 542 上方)与从进料辊 523 上退绕的第二成形幅材 521 之间,但是其它进料布置方式也是可以的(尤其是当可热成形基底用作一个成形幅材时)。虽然显示的工艺通常用于柔性成形幅材,但是将会认识到,通过利用不同的进料布置方式,可热成形基底的单独的片也可按类同方式送入辊隙中。第一成形幅材 520(在经过辊 542

之后)和第二成形幅材 521 朝着辊隙 530 前进并经过辊隙 530。

[0192] 第一成形幅材 520 和第二成形幅材 521 经过由第一限料部件 540(台板)和第二限料部件 535(切口棒)形成的辊隙 530,带入的气泡 517 基本上或完全被去除,以使得薄反应性膜 550 被夹在第一成形幅材 520 和第二成形幅材 521 之间。第一限料部件 540 和第二限料部件 535 限定辊隙间隙 530。

[0193] 在经过隔热阻挡 560 之后,薄的反应性膜 550 接触被加热的台板 565,其促成反应性组合物 516 的固化以形成被夹在第一成形幅材 520 和第二成形幅材 521 之间的薄膜 570。

[0194] 根据本发明的多层制品可按照多种配置方式用示例性工艺 500 制造。例如,在一个实施例中,可热成形基底原料可以是一个成形幅材,薄膜 570 形成基层 130。

[0195] 在另一示例性实施例中,两个成形幅材可为剥离衬片,薄膜 570 形成为基层 130。在去除一个成形幅材之后,粘合剂被施加到基层 130 的暴露表面上,涂覆了粘合剂的基层被粘附到可热成形基底原料上。

[0196] 在另一示例性实施例中,一个成形幅材可为可热成形基底,基层 240 接触并永久地粘附到所述可热成形基底上,另一成形幅材为剥离衬片。薄膜 570 形成为透明保护层 250。

[0197] 当即显见的是,可以有多种具体组合方式。其它成形幅材包括(例如)涂覆有粘合剂的可热成形基底和涂覆有粘合剂的保护衬片。

[0198] 通常,反应性组合物 516 当其反应时产生热,滚动料堆的温度升高到高于环境的温度。从而,在连续过程中,随时间推移,滚动料堆 515 的温度升高直到达到稳态温度,此时滚动料堆的加热和冷却达到平衡。在达到稳态之前,间隙通常随时间动态地改变,这会造成厚度和外形变化的薄膜。为了缓和这个问题,邻近滚动料堆的第一和第二限料部件 540、535 中的至少一者的至少一部分被独立地加热至有利地处于或高于滚动料堆的同期温度的温度,然而也可使用较少的加热量。如图 5 所示,这可利用固定到第二限料部件 535 的加热条带 585 来实现。这种加热具有减少达到稳态操作所需时间并随之减少启动废料的效果,并且可选地实现均匀薄膜,尤其是在薄膜的均匀厚度非常重要的应用中。

[0199] 在一些实施例中(例如,其中第一成形幅材 520 和第二成形幅材 521 中的一者或二者是剥离衬片的那些实施例),第一成形幅材 520 和第二成形幅材 521 中的一者或二者随后被去除以暴露薄膜的一个或两个表面。

[0200] 合适的成形幅材包括具有足够的完整性和柔性以形成并支承反应性薄膜的那些膜。成形幅材可具有任意厚度,前提是其具有足够的完整性和柔性以用于根据本发明的方法。通常,膜应当基本上连续且无孔,但是在一些情况下,有一些多孔性(例如微孔性)也是可以接受的。合适的成形幅材的实例包括纸(包括处理过的纸);箔;和聚合物膜,例如聚酯膜(例如 PET 聚酯膜或聚己内酯膜)、聚碳酸酯膜、纤维质的膜(例如,纤维素膜)、聚酰胺膜、聚烯烃膜(例如聚乙烯膜或聚丙烯膜)、聚酰胺膜、聚酸亚胺膜、聚氯乙烯膜或其它聚合物膜;以及它们的组合。

[0201] 如果成形幅材中的一者或二者旨在用作剥离衬片,则其可用隔离剂(例如,有机硅或含氟化合物)进行处理。有多种多样合适的剥离衬片为本领域所知,且许多是市售的。

[0202] 第一和第二限料部件可具有任何合适的形式。示例性限料部件包括棒、切口棒、辊、台板、块、刮刀、刀刃以及它们的组合。通常,它们应当被选择并设置成使得在滚动料堆

形成前由它们形成基本均匀的间隙。

[0203] 图 5 中描绘的方法可用于形成多种厚度（例如，最多达一毫米或更大的厚度）的薄膜。

[0204] 限料部件中的一个或多个可通过任何适当的方法被直接或间接地加热，所述方法包括（例如）电加热（例如，通过电阻性的加热线圈或加热条带）、蒸汽、红外线辐射、油加热、热传导或感应加热。热量可从内部或外部供应到第一和 / 或第二限料部件。可沿着第一和 / 或第二限料部件的长度均匀地或不均匀地加热。例如，与限料部件的邻近滚动料堆的部分相比，限料部件的一端或两端可独自地更大程度地加热。

[0205] 如果被加热，则第一和 / 或第二限料部件的温度通常不应当高得足以使滚动料堆发生过度固化。

[0206] 下面的非限制性实例进一步说明了本发明的目的和优点，但这些实例中所详述的具体材料和数量，以及其它条件和细节，均不应被解释为对本发明的不当限制。

[0207] 实例

[0208] 除非另外指明，在实例和说明书的其余部分中的所有份数、百分比、比率等都是以重量计。

[0209] 下面的表 1 列出了实例中所使用的材料。

[0210] 表 1

[0211]

材料	说明
Alberdingk U 933	水基聚氨酯，可按品名 Alberdingk U 933 得自 Alberdingk Boley（Greensboro, NC）。
APU 1014	丙烯酸改性的聚酯-聚氨酯分散体，可按品名 Alberdingk APU 1014 得自 Alberdingk-Boley。

[0212]

Admex 770	基于己二酸和邻苯二甲酸的中至高分子量的聚合物型增塑剂，可按品名 Admex 770 得自 Velsicol Chemical Corporation (Rosemont, IL)。
AMP 95	2-氨基-2-甲基-1-丙醇，可按品名 AMP 95 得自 Angus Chemical Co. (Midland, MI)。
Bayhydrol 122	水基聚氨酯，可按品名 Bayhydrol 122 得自 Bayer Corp. (Pittsburgh, PA)。
黑色聚丙烯片	508 微米耐冲击改性聚丙烯片，98%9403 树脂可得自 Huntsman Chemical (Salt Lake City, UT)，2%1000110S 黑色浓缩物可得自 Clariant Corp. (Holden, MA)。
Capa2054	直链聚酯二醇，分子量=550 克/摩尔，可按品名 Capa2054 得自 Perstorp UK Limited (Warrington, Cheshire, UK)。
Capa 3031	聚己内酯聚酯三醇，分子量=300 克/摩尔，可按品名 Capa 3031 得自 Perstorp UK Limited。
Capa 3050	聚己内酯聚酯三醇，分子量=540 克/摩尔，可按品名 Capa 3050 得自 Perstorp UK Limited。
乙酸丁酸纤维素-381-0.1	均化剂，可按品名乙酸丁酸纤维素-381-0.1 得自 Eastman Chemical Co. (Kingsport, TN)。
Cosorb MOH	UV 光吸收剂，可按品名 Cosorb MOH 得自 3M 公司 (St. Paul, MN)。
Cosorb OSG	UV 光吸收剂，可按品名 Cosorb OSG 得自 3M 公司。
Cromophtal Brown 5R	偶氮冷凝颜料，可按品名 Cromophtal Brown 5R 得自 Ciba Specialty Chemicals Corporation (High Point, NC)。
Dabco T-12	氨基甲酸酯催化剂，二月桂酸二丁基锡，可按品名 Dabco T-12 得自 Air Products and Chemicals (Allentown, PA)。
Desmodur N 3300A	基于六亚甲基二异氰酸酯的脂族聚异氰酸酯，当量重量=195 克/当量，可按品名 Desmodur N 3300A 得自 Bayer Corp. (Pittsburgh, PA)。
Desmodur N 3390	基于六亚甲基二异氰酸酯的脂族聚异氰酸酯，当量重量=214 克/当量，可按品名 Desmodur N 3390 得自 Bayer Corp。
Desmodur N 3600	基于六亚甲基二异氰酸酯的脂族聚异氰酸酯，当量重量=183 克/当量，可按品名 Desmodur N 3600 得自 Bayer Corp。
Desmodur W	双(4-异氰酸根环己基)甲烷二异氰酸酯，可按品名 Desmodur W 得自 Bayer Corp。
Disperplast P	高分子量不饱和多元羧酸颜料分散剂，可按品名 Disperplast P 得自 BYK-Chemie USA (Wallingford, CT)。

[0213]

DMA	N,N-二甲基丙烯酰胺
EC3960	环氧底料, 可按品名 Scotch-Weld 结构粘合剂底料 EC-3960 得自 3M 公司 (St. Paul, MN)。
Edenol 9777	基于 1,3-丁烷二基聚己二酸和 2-乙基己醇的聚合物型增塑剂, 可按品名 Edenol 9777 得自 Cognis Oleochemicals LLC (Cincinnati, OH)。
Ferro Black	分散于不饱和聚酯中的 15-40 重量百分比的炭黑, 可按品名 Ferro Black (色号 11-8805)得自 Ferro Corp. (Edison, NJ)。
Fomrez 55-112	基于新戊二醇己二酸酯的聚酯二醇, 分子量=1000 克/摩尔, 可按品名 Fomrez 55-112 得自 Chemtura Corp. (Middlebury, CT)。
Fomrez 55-225	基于新戊二醇己二酸酯的聚酯二醇, 分子量=500 克/摩尔, 可按品名 Fomrez 55-225 得自 Chemtura Corp. (Middlebury, CT)。
HEA	2-羟基乙基丙烯酸酯, 可得自 Cognis (Cincinnati, OH)。
Irgacolor Yellow2GLMA	钼酸铋颜料, 可按品名 Irgacolor Yellow2GLMA 得自 Ciba Specialty Chemicals Corporation (High Point, NC)。
Joncryl-578	丙烯酸多元醇, 可按品名 Joncryl-578 得自 BASF Corp. (Florham Park, NJ)。
Keyplast FL Yellow FPGN	荧光染料, 可按品名 Keyplast FL Yellow FPGN 得自 Keystone Aniline Corporation (Chicago, IL)。
K-FLEX 188	聚酯二醇, 分子量=488 克/摩尔, 可按品名 K-Flex 188 得自 King Industries Inc. (Norwalk, CT)。
K-Flex XM-308	直链饱和聚酯二醇, 分子量=432 克/摩尔, 可按品名 K-Flex 308 得自 King Industries Inc. (Norwalk, CT)。
Krasol LBH 3000	氢化羟基封端的丁二烯, 由 Sartomer (Exton, PA) 供应。
Macromelt 6240	聚酰胺聚合物热熔粘合剂, 可按品名 Macromelt MM-6240 得自 Henkel (Mississauga, ON, Canada)。
Macromelt MM-6240	聚酰胺聚合物热熔粘合剂, 可按品名 Macromelt MM-6240 得自 Henkel Adhesives (Elgin, IL)。
Metacure T-12	二月桂酸二丁基锡催化剂, 可按品名 Metacure T-12 得自 Air Products and Chemicals (Allentown, PA)。
Monolite Green 674	铜酞菁颜料, 可按品名 Monolite Green 674 得自 Heucotech Ltd. (Fairless Hills, PA)。
Neocryl CX-100	聚氮丙啶交联剂, 可按品名 Neocryl CX-100 得自 DSM NeoResins (Wilmington, MA)。
Orange 11Y692	橙颜料分散体, 可按品名 Orange 11Y692 得自 Penn Color (Doylestown, PA)。

[0214]

Paraloid EXL2600	甲基丙烯酸酯/苯乙烯/丁二烯核-壳聚合物，可按品名 Paraloid EXL2600 得自 Rohm and Haas Co. (Philadelphia, PA)。
PC-1667	聚碳酸酯二醇，分子量为 860 克/摩尔，可按品名 PC-1667 得自 Stahl USA (Peabody, MA)。
Raven 1200 Black	黑色颜料分散体，10% Raven 1200 炭黑得自 Evonik-Degussa (Chester, PA)，90%为 Fomrez 55-225。
RD2788	汽车级丙烯酸类压敏粘合剂无基材胶带。
Reversacol 石墨	光致变色染料，可按品名 Reversacol 石墨得自 Keystone Aniline Corporation (Chicago, IL)。
4298 UV 增粘剂	增粘剂，可按品名 Scotch-Mount 4298 UV 增粘剂得自 3M 公司。
Silberline GP 142 SV	银全息薄片颜料，12 微米×100 微米×50 微米，可按品名 Silberline GP 142 SV 得自 Silberline (Tamaqua, PA)。
T10 剥离衬片	2-密耳 (50-微米) 单侧剥离 (涂覆有有机硅的) 聚酯衬片，可按品名 Clearsil Release Liner T10 得自 CPFilms (Martinsville, VA)。
Tinuvin 123	双-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯，可按品名 Tinuvin 123 得自 Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, NY)。
Tinuvin292	双(1,2,2,5,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸盐，可按品名 Tinuvin292 得自 Ciba Specialty Chemicals。
Tinuvin 328	UV 光吸收剂，2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二特戊苯酚，可按品名 Tinuvin 328 得自 Ciba Specialty Chemicals。
Tinuvin 405	UV 光吸收剂，2-[4-[(2-羟基-3-(2'-乙基)己基)氧]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，可按品名 Tinuvin 405 得自 Ciba Specialty Chemicals。
TI-PURE R-960	二氧化钛颜料，可按品名 TI-PURE R-960 得自 E. I. du Pont de Nemours and Co. (Wilmington, DE)。
TMPTA	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，可得自 Sartomer Co. (Exton, PA)。
TONE2221	直链聚己内酯，分子量= 1000 克/摩尔，可按品名 Tone2221 得自 Dow Chemical Co. (Midland, MI)。
Tone 301	己内酯三元醇，分子量= 300 克/摩尔，可按品名 Tone 301 得自 Dow Chemical Co.。
TONE 305	己内酯三元醇，分子量= 550 克/摩尔，可按品名 Tone 305 得自 Dow Chemical Co.。
TRITON GR-7M	表面活性剂，可按品名 Triton GR-7M 得自 Dow Chemical Co. (Midland, MI)。
Unoxol Diol	脂环族二醇，可按品名 Unoxol Diol 得自 Dow Chemical Co.。

[0215]

Urethhall 4050-55	聚酯二醇, 分子量=2040 克/摩尔, 可按品名 Urethhall 4050-55 得自 HallStar Co. (Chicago, IL)。
Uvitex OB	荧光增白剂, 可按品名 Uvitex OB 得自 Ciba Specialty Chemicals Corporation (High Point, NC)。

[0216] 系列 100 实例

[0217] 制备例 101

[0218] 制备颜料分散体糊剂, 其由 19.8 份的 Cromophtal Brown 5R 颜料、0.99 份的 Disperplast P 和 79.21 份的 ADMEX 770 构成。该混合物先用桨式搅拌器混合, 直至达到均匀一致的糊剂状态, 然后用 3 辊漆料研磨机研磨, 直至根据 ASTM D1210-05 “使用 Hegman 型测定颜料载体体系的分散体细度的标准测试方法” 达到大于或等于 7.0 的颜料颗粒。

[0219] 制备例 102

[0220] 按照制备例 101 中的描述制备颜料分散体糊剂, 不同的是混合物由 22.87 份的 Monolite Green 674、0.91 份的 Disperplast P 和 76.22 份的 ADMEX 770 组成。

[0221] 制备例 103

[0222] 按照制备例 101 中的描述制备颜料分散体糊剂, 不同的是混合物由 54.64 份的 Irgacolor Yellow2GLMA、2.73 份的 Disperplast P 和 42.63 份的 ADMEX 770 组成。

[0223] 制备例 104

[0224] 按照制备例 101 中的描述制备颜料分散体糊剂, 不同的是混合物由 57.8 份的 TI-PURE R-960、1.7 份的 Disperplast P 和 40.5 份的 Edenol 9777 组成。

[0225] 制备例 105

[0226] 通过将 1 份的 Reversacol 石墨染料溶解到 99 份的 K-Flex 188 中来制备染料混合物。将该混合物置入 70℃ 的烘箱中放置 24 小时, 这导致染料溶解于 K-Flex 188 中。

[0227] 制备例 106

[0228] 使用可按品名 FlackTek Speedmixer DAC 150 FV 得自 FlackTek Inc. (Landrum, SC) 的离心树脂搅拌器, 将 9.63 克的 K-Flex 188 与 8 克的 Desmodur N 3300A 和 0.0368 克的 Dabco T-12 以 3450rpm 的转速在 Max 40 混合杯 (可得自 FlackTek Inc.) 中混合。随后如图 5 大致所示用切口棒平台涂覆设备涂覆所述混合物, 在涂层混合物的上下均用 T10 有机硅剥离衬片涂覆的、63.5 微米厚的聚酯剥离衬片 (CPFilms Inc. (Martinsville, VA))。切口棒与平台之间的间隙厚度设为 127 微米。将该混合物倾倒在涂覆设备的平台部分上, 并拖动衬片穿过所述间隙, 这产生了涂层混合物的滚动料堆。在穿过间隙之后, 将两个衬片之间的样品放置一旁, 让其在环境条件下固化最少 24 小时。所得膜是交联的聚氨酯, 体系官能度为 2.51, 且异氰酸酯与多元醇之比为 1.05。

[0229] 制备例 107-116

[0230] 对于各实例重复制备例 106, 不同的是于用 2-乙基己醇替换 K-Flex188 的化学计量百分比, 以降低体系官能度, 从而降低聚氨酯组合物的交联密度。实例 106-116 的组成记录于下表 101 中。

[0231] 表 101

[0232]

制备例	K-FLEX 188	2-乙基己醇	DABCO T-12	Desmodur N 3300A	体系官能度	NCO/OH 当量比
106	9.63	0	0.0368	8.0	2.51	1.05
107	9.15	0.26	0.0368	8.0	2.43	1.05
108	8.67	0.51	0.0368	8.0	2.36	1.05
109	8.19	0.77	0.0368	8.0	2.30	1.05
110	7.71	1.03	0.0368	8.0	2.23	1.05
111	7.22	1.28	0.0368	8.0	2.17	1.05
112	6.74	1.54	0.0368	8.0	2.12	1.05
113	6.26	1.8	0.0368	8.0	2.06	1.05
114	5.78	2.05	0.0368	8.0	2.01	1.05
115	5.3	2.31	0.0368	8.0	1.97	1.05
116	4.82	2.57	0.0368	8.0	1.92	1.05

[0233] 随后将来自制备例 106-116 的膜沿着顺维或纵向(MD, 机器涂覆方向)和横维或横向(CD)切割成狗骨头形状样品,然后根据 ASTM D882-02 “薄塑料片材的拉伸特性的标准测试方法”进行测试,其中狗骨头试样为 0.635 厘米宽,夹头间隙设置为 5.1 厘米,且夹头速度为 25.4 厘米 / 分钟。膜的 MD 和 CD 拉伸特性示出于下面的表 102 中,其中对每个膜在括号中示出的标准偏差条件下测试三次并取平均。

[0234]

表 102

制备例	厚度, 微米	峰值抗拉强度, MPa		断裂伸长率, %		杨氏模量, MPa	
		纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向
106	127	33.1 (0.7)	29.6 (3.4)	85 (6)	78 (12)	490 (18)	442 (37)
107	127	31.0 (2.8)	31.7 (3.4)	98 (2)	100 (13)	327 (46)	291 (43)
108	127	28.3 (1.4)	22.8 (1.4)	107 (19)	84 (15)	128 (148)	248 (87)
109	127	24.1 (0.7)	27.6 (2.1)	114 (5)	133 (8)	93 (106)	35 (3)
110	127	22.1 (2.1)	26.2 (2.8)	154(8)	157(6)	30(3)	36(4)
111	114	21.4 (2.1)	22.1 (1.4)	169(8)	172(6)	34(3)	32(4)
112	114	14.5 (0.7)	39.3(43)	178(2)	137(78)	23(1)	475(780)
113	114	9.6(0.7)	10.3 (0.7)	196(10)	201(4)	17(2)	16(4)
114	114	5.5 (0.7)	5.5 (0.7)	218(6)	222(2)	7(2)	9(1)
115	114	3.4(0.0)	4.1 (0.7)	238(6)	240(8)	4 (0.3)	6(2)
116	102	1.4 (0.0)	2.1 (0.0)	245(57)	272(12)	6(1)	1.5 (0.1)

[0235] 制备例 106-116 的拉伸特性证明了在实验误差范围内,对于任何样品没有明显的基于方向的拉伸特性差别,表明制备例 106-116 的膜相对于长度和宽度是物理上各向同性的。

[0236] 制备例 117-126

[0237] 重复制备例 106 的程序,不同的是使用下面的表 103 中记录的组合物,其中用 Urethhall 4050-55 代替 K-Flex 188,甘油用作增加组合物的体系官能度并因此增加交联

密度的手段,并且用 Desmodur W 代替 Desmodur N3300A。

[0238] 表 103

[0239]

制备例	Urethhall 4050-55	甘油	DABCO T- 12	DESMODUR W	体系官 能度	NCO/OH 当量比
117	14.83	0	0.0368	2	2.0	1.05
118	13.35	0.04	0.0368	2	2.03	1.05
119	11.86	0.09	0.0368	2	2.07	1.05
120	10.38	0.13	0.0368	2	2.10	1.05
121	13.35	0.27	0.0368	3	2.14	1.05
122	11.12	0.33	0.0368	3	2.17	1.05
123	11.86	0.54	0.0368	4	2.22	1.05
124	11.12	0.78	0.0368	5	2.26	1.05
125	8.9	1.07	0.0368	6	2.3	1.05
126	5.19	1.41	0.0368	7	2.34	1.05

[0240] 按照上文的制备例 106-116 一样地测量制备例 117-126 的拉伸特性,其结果记录在下面的表 104 中,其中针对每个膜在括号中示出的标准偏差条件下测三次并取平均。

[0241]

表 104

制备例的膜	厚度，微米	峰值拉伸强度，MPa		断裂伸长率，%		杨氏模量，MPa	
		纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向
117	114	13.1(0.7)	15.2(4.9)	777(22)	788(64)	7.5(1.2)	8.4(2.0)
118	114	22.8(4)	17.9(0.7)	740(47)	698(54)	12.9(3.1)	10.5(2.9)
119	127	21.4(4)	17.9(3.4)	662(32)	622(11)	14(3.2)	11.4(1.8)
120	114	22.1(8)	15.9(2.8)	578(35)	549(37)	16(6)	12.1(1.5)
121	114	23.4(12)	10.3(8.3)	521(3)	401(113)	17(8.5)	8.6(7.6)
122	102	25.5(5.5)	32.4(12)	421(19)	454(49)	20(4.4)	26(10)
123	102	38.6(2.1)	43.4(4.1)	384(12)	400(12)	32(7.1)	35(3.8)
124	102	44.8(2.8)	33.1(19)	298(10)	244(67)	33(0.7)	29(12)
125	102	31.7(8.3)	22.1(2.8)	149(39)	96(25)	245(11)	256(13)
126	102	35.8(14)	44.1(2.8)	7.3(4.3)	7.4(0.4)	780(56)	869(3.3)

[0242] 制备例 117-126 的拉伸特性证明了在实验误差范围内,对于任何样品没有明显的基于方向的拉伸特性差别,表明制备例 112-121 的膜相对于长度和宽度是物理上各向同性的。

[0243] 制备例 122

[0244] 根据以下程序对黑色聚丙烯片作准备处理。用 2.5 千瓦的能量对所述膜的两面进

行空气电晕处理,然后将其送进配备有每平方英寸 400 行图案化的凹版印刷滚筒的凹版辊涂布机,并以 30.5 米 / 分钟的线速度涂覆 80 % HEA 和 20 % TMPTA 的溶液,所述溶液含有 0.01 重量 % (phr) 的 Keyplast FL Yellow FPGN。然后,将所述幅材暴露于电子束源,所述电子束源以 101 毫安的电流和 175 千伏的加速电压发出 5 兆拉德的辐射。在暴露于辐射的过程及其后,2- 羟基乙基丙烯酸酯被化学接枝并聚合为聚丙烯膜,然后绕成卷。

[0245] 制备例 123

[0246] 根据以下程序给黑色聚丙烯片作准备处理。用每平方英寸 400 行图案化的凹版印刷滚筒以 30.5 米 / 分钟的速度,将来自制备例 22 的经电子束准备处理的膜的未涂覆面涂覆在 DMA 和 TMPTA 的 80/20 溶液中含 0.01phr 的 Uvitex OB 的溶液,随后将其暴露于以 81 毫安的电流和 175 千伏的加速电压产生的 4 兆拉德的电子束辐射。

[0247] 制备例 124

[0248] 根据以下程序对可按品名 PP7035.E4 得自 ExxonMobil Corp. (Irving, TX) 的 75 微米厚耐冲击改性聚丙烯膜作准备处理。用 2.5 千瓦的能量对所述膜的两面进行空气电晕处理,然后将其送进配备有每平方英寸 400 行图案化的凹版印刷滚筒的凹版辊涂布机,并以 30.5 米 / 分钟的线速度涂覆 80 % HEA 和 20 % TMPTA 的溶液,所述溶液含有 0.01phr 的 Keyplast FLYellow FPGN。然后,将所述幅材暴露于电子束源,所述电子束源以 101 毫安的电流和 175 千伏的加速电压,发出 5 兆拉德的辐射。在暴露于辐射的过程及其后,2- 羟基乙基丙烯酸酯被化学接枝并聚合为聚丙烯膜,然后绕成卷。

[0249] 制备例 125

[0250] 根据以下程序对可按品名 PP7035.E4 得自 ExxonMobil Corp. (Irving, TX) 的 75 微米厚耐冲击改性聚丙烯膜作准备处理。用每平方英寸 400 行图案化的凹版印刷滚筒以 30.5 米 / 分钟速度,将来自制备例 122 的经电子束修整的膜的未涂覆面涂覆在 DMA 和 TMPTA 的 80/20 溶液中含 0.01phr 的 Uvitex OB 的溶液,随后以 81 毫安的电流和 175 千伏的加速电压将其暴露于 4 兆拉德的电子束辐射。

[0251] 实例 101

[0252] 通过用制备例 122 中作了准备处理的片替换制备例 106 中的底部有机硅剥离衬片,将制备例 106 的聚氨酯组合物涂覆到制备例 122 的聚丙烯片料的涂覆有 2- 羟基乙基丙烯酸酯的表面上,从而获得涂覆有交联的聚氨酯的聚丙烯片。在测试前让所述样品在环境条件下老化至少 24 小时。利用可得自 3M 公司 (St. Paul, MN) 的 Scotch Premium 玻璃纸带 610,对所述样品执行 ASTM D3359-07 “通过条带测试测量粘附力的标准测试方法”中使用六切分格子图案的测试方法 B。聚氨酯涂层对聚丙烯片的粘附力归为 5B 类,即 0 % 的涂层被去除,涂层间粘附力达 100 %。

[0253] 实例 102

[0254] 用压力 / 真空热成形机 (型号 2024, 由 Labform Hydro-Trim Corporation (W. Nyack, NY) 制造) 将实例 101 的涂覆有交联的聚氨酯的聚丙烯片热成形。用铝级进模来评价可热成形的片对各种几何约束的适形能力。所述级进模的宽度为 88mm, 其横截面轮廓从左至右依次为: 12mm 高的 14mm 水平面 (区域 A), 3mm 高的 12mm 水平面 (区域 B), 12mm 高的 19mm 水平面 (区域 C), 6mm 高的 25mm 水平面 (区域 D), 12mm 高的 19mm 水平面 (区域 E), 25mm 高的 12mm 水平面 (区域 F), 12mm 高的 19mm 水平面 (区域 G), 25mm 高的 25mm 水

平面（区域 H），以及 16mm 高的 14mm 水平面（区域 I）。使用的热成形条件包括将样品暴露于 400° F(200℃) 的顶部和底部烘箱温度达 30 秒，其中 8 秒为成形时间。顶部压力为 6.55(655kPa)，底部真空为 659 托 (87.9kPa)。

[0255] 区域 H 用于在热成形之后测量光泽度。制备例 124 在所有内角处呈现 0.71cm 的曲率半径，且在与区域 D-I 相邻的垂直表面上注意到聚氨酯涂层的裂痕。如用 BYK-Gardner(Columbia,MD) 制造的光泽计所测量，热成形表面的 60 度角光泽度为 85.6 光泽度单位。

[0256] 实例 103-112

[0257] 根据实例 101 的程序涂覆制备例 107-117 的涂层组合物，然后热成形。下面的表 105 记录了热成形的观察结果。

[0258] 表 105

[0259]

实例	对应的制备例	区域 H 中的 60 度角光泽度	相邻垂直区域出现裂痕的区域	测量的曲率半径，cm
103	107	85.5	EFGHI	0.71
104	108	84.6	DEFGHI	0.71
105	109	83.7	DEFGHI	0.71
106	110	85	DEFGHI	0.71
107	111	81.5	DEFGHI	0.71
108	112	76.4	FGH	0.71
109	113	82.7	FGH	0.71
110	114	79.4	FGH	0.71
111	115	78.1	CDFGH	0.71
112	116	71	GH	0.56

[0260] 实例 113-122

[0261] 根据实例 101 的程序涂覆制备例 106-116 的涂层组合物，然后热成形。下面的表 106 记录了热成形的观察结果。

[0262] 表 106

[0263]

实例	对应的制备例	区域 H 中的 60 度角光泽度	相邻垂直区域出现裂痕的区域	测量的曲率半径，cm
113	16	79.4	GH	0.635
114	39	79.1	GH	0.610
115	40	79.5	GH	0.622
116	41	79.6	FGH	0.648
117	42	81.5	FGH	0.635
118	43	81.1	DEFGHI	0.660
119	44	79.9	DEFGHI	0.660
120	45	82.5	DEFGHI	0.660
121	46	83.3	DEFGHI	0.660
122	47	74.4	FGH	0.635

[0264] 实例 123

[0265] 通过增加制备例 106 的聚氨酯涂层组合物的厚度来制备实例 101 的涂覆有交联的聚氨酯的聚丙烯片的样品。用 Taber Industries (Tonawanda, NY) 提供的刮擦测试仪根据 DaimlerChrysler 规范 LP-463DD-18-01 来评估每个样品的耐刮擦性。通过单独的探针来确定耐刮擦性,所述探针包含与 5 牛顿、7 牛顿、10 牛顿、15 牛顿和 20 牛顿的力对应的不同砝码。结果通过按照 1.0 至 5.0 的标度指定来确定:1.0 = 无刮痕;2.0 = 很轻微刮痕;3.0 = 轻微刮痕;4.0 = 中度刮痕;5.0 = 重度刮痕。测试了无聚氨酯涂层的聚丙烯片实例作为比较例。刮痕测试结果示出于下面的表 7。

[0266] 表 107

涂层厚度, 微米	紧接刮擦测试后				
	5 牛顿	7 牛顿	10 牛顿	15 牛顿	20 牛顿
51	2.0	2.0	3.0	3.0	5.0
102	1.0	2.0	3.0	3.0	5.0
254	1.0	1.0	1.0	2.0	3.0
381	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0
508	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5
未涂覆的黑色聚丙烯片	2.0	3.0	3.0	5.0	5.0
涂层厚度, 微米	刮擦测试后 3 个月				
	5 牛顿	7 牛顿	10 牛顿	15 牛顿	20 牛顿
51	1.5	2.0	3.0	3.0	5.0
102	1.0	1.5	1.5	2.0	4.0
254	1.0	1.0	1.0	1.5	2.0
381	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5
508	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
未涂覆的黑色聚丙烯片	2.0	3.0	3.0	5.0	5.0

[0268] 用 TA Instruments (Newcastle, DE) 制造的差示扫描量热仪型号 Q100 测试来自制备例 106-126 的聚氨酯膜样品,以确定每个膜组合物的以摄氏度为单位的玻璃化转变温度 (T_g)。结果记录在下面的表 108 中。

[0269] 表 108

[0270]

制备例的膜	T_g , °C
106	32.60

[0271]

107	26.75
108	30.33
109	24.13

110	17.74
111	15.01
112	13.3
113	10.64
114	6.94
115	4.34
116	1.48
117	-47.05
118	-46.48
119	-46.08
120	-46.33
121	-46.44
122	-46.28
123	-46.53
124	-47.81
125	-49.44
126	未测量

[0272] 实例 124

[0273] 得自 3M 公司的 29 微米厚的多层光学膜被用作底膜,以按照具有 76.2 微米的间隙设置的制备例 106 中那样施加聚氨酯涂层。然后,涂覆的光学膜如实例 102 中那样热成形,不同的是使用手机作为模具。

[0274] 实例 125

[0275] 254 微米厚的未涂覆的聚碳酸酯片被用来代替底衬片,以按照具有 50.8 微米的间隙设置的制备例 106 中那样施加聚氨酯涂层。让涂覆的聚碳酸酯聚合至少 24 小时,并用实例 102 的条件热成形。

[0276] 实例 126

[0277] 如制备例 106 中那样涂覆双组份环氧组合物(可按品名 3M Scotch-Weld 环氧粘合剂 DP105 Clear 得自 3M 公司),不同的是使用 76.2 微米的间隙设置。

[0278] 实例 127

[0279] 如制备例 106 中那样,通过用 Flacktek Speedmixer DAC 150 FV 将 10 重量份的组份 A 与 1 重量份的组份 B 混合来制备双组份硅橡胶化合物。然后按照制备例 106 的程序涂覆该混合物,并让该样品固化 24 小时。结果得到高柔性的有机硅膜。

[0280] 实例 128

[0281] 通过将 1.0 克的 Orange 11Y692 添加到制备例 119 的树脂混合物中来制备样品,然后如实例 101 那样将样品涂覆到经准备处理的聚丙烯片上。将该样品在室温下老化至少 24 小时,然后如实例 102 中那样热成形。在聚氨酯涂层的任何区域均没有发现裂痕。

[0282] 系列 200 实例

[0283] 膜涂覆程序 200

[0284] 用图 5 中大致示出的涂覆设备以及以上制备例 106 中所述的程序来制备聚氨酯膜。用通过切口棒而循环的在 120° F(49°C) 下加热的流体对切口棒进行加热。十二英寸(30cm)宽的成形幅材被用作顶衬片和底衬片。以 5 英尺/分钟(1.5m/min)的线速度涂覆所述膜。受热的台板 565 有 5 个区,每个区 4 英尺(1.2m)长。开始的 4 个区的温度被设置为 180° F(82.2°C),而最后一个区处于室温。顶衬片和底衬片的退绕张力以及所得的涂覆膜的卷绕张力被设置为 20 磅(89N)。在由切口棒和平台形成的辊隙处两个衬片之间的间隙被设置为 4 密耳(0.1mm)。在膜被涂覆并卷绕成卷之后,在评估之前在室温下调整至少 3 天。

[0285] 用于测试程序的膜制备

[0286] 为了确定金属弯曲评估和 Erichsen 耐刮擦性,根据膜涂覆程序 200 制造约 100 微米厚的膜,其中聚酯膜用作顶衬片和底衬片。

[0287] 为了测试抗拉特性和延伸特性,将两个衬片去除,制备 2.54cm 宽的样品。

[0288] 为了进行金属弯曲、环境循环、加速风化和 Erichsen 耐刮擦性测试,衬片之一被去除,在辊隙压力为 30psi(130N)的两个辊之间将膜的暴露一侧层合到 RD2788 粘合剂上。在将粘合剂侧层合到未涂漆的片金属面板上以进行金属弯曲和耐刮擦性评估之前,将层合的样品适应一天。在辊隙压力为 30psi(130N)的两个辊之间将膜层合到未涂漆的片金属上。层合物在室温下适应一天,并在进行更多的测试前去除顶衬片。

[0289] 热成形测试

[0290] 利用可按品名 Hydro-trim Thermoformer(Labform 型号 2024)得自 Hydro-trim Corporation(W. Nyack, NY)的热成形机来进行热成形测试。在所有的热成形实验中均使用 12 英寸×12 英寸(30cm×30cm)的片。通过由片材上方和下方的辐射加热板提供的受控且均匀的加热来软化待热成形的片材。顶部和底部的辐射板被设置在 400° F(204°C)。随后结合采用压力成形和真空成形使软化的塑料片成形。在成形操作中采用 25 英寸汞柱(85kPa)的真空和 80psi(0.56MPa)的成形压力。在描述的所有热成形实验中均采用 30 秒的加热时间和 8 秒的成形时间。

[0291] 用膜涂覆程序 200 将待测试聚氨酯组合物涂覆到根据制备例 122 制作的聚丙烯片的接枝侧上。聚丙烯片被用作底衬片,而聚酯膜被用作顶衬片。膜总是被涂覆在具有 2-羟基乙基丙烯酸酯涂层的那一侧上。涂覆的卷适应至少 3 天后,被切割成 12 英寸×12 英寸(30cm×30cm)的片,以用于热成形测试。

[0292] 在不同样品的热成型测试中使用三个不同的模具：

[0293] 1. 穹顶形模 - 穹顶基部的内径为 3.5 英寸 (8.9cm)，穹顶高度为 2.25 英寸 (5.8cm)。如果热成形的穹顶表面上没有裂痕，则样品被评定为“通过”；如果在热成形的穹顶表面上存在裂痕，则其被评定为“未通过”。

[0294] 2. 矩形级进模 - 矩形台阶的尺寸为 5.25 英寸 (13.3cm) × 3 英寸 (8cm)，高度为 0.75 英寸 (1.9cm)。台阶的边缘是竖直的。如果热成形的矩形台阶的边壁上没有裂痕，则样品被评定为“通过”；如果在热成形的矩形台阶的边壁上存在裂痕，则其被评定为“未通过”。

[0295] 3. 圆形深度模 - 所述模具在 5.25 英寸 (13.3cm) × 3 英寸 (8cm)，高度为 0.75 英寸 (1.9cm) 的矩形块上具有圆形槽。圆的直径为 19mm，2mm 深。如果热成形为圆槽的样品上没有裂痕，则样品被评定为“通过”；如果在热成形为圆槽的样品上存在裂痕，则其被评定为“未通过”。

[0296] 抗拉特性和延伸特性测试

[0297] 在去除顶衬片和底衬片之后对涂覆的衬片复合膜执行抗拉和延伸测试，用可按品名 MTS Renew Upgrade Instron(型号 1122) 得自 MTSSystems Corp. (Eden Prairie, MN) 的测力装置进行测量，所述测力装置配备有 2001b(890N) 的测力传感器。夹头之间的钳口间隙固定在 4 英寸 (10cm)，并且使用 20 英寸 / 分钟 (50cm/min) 的夹头速度。在抗拉和延伸测试中使用一英寸 (1.3cm) 宽的膜样品。

[0298] 金属弯曲测试

[0299] 在层合到金属的膜上进行金属弯曲评估。用于金属弯曲测试的冷轧钢板从 ACT Laboratories(Hillsdale, MI) 获得，作为 4 英寸 × 12 英寸 (10cm × 30cm)，厚度为 32 密耳 (0.81mm) 的板。所述钢板在两面上均电子涂覆有底料 (ED5100)。钢板被切割为 4 英寸 × 1 英寸 (10cm × 1.3cm) 的钢试样块，以用于金属弯曲测试。

[0300] 用金属弯曲机使膜 / 金属层合物弯曲，以形成内部弯曲角度为 45 度，内部弯曲半径为 0.031 英寸 (0.79mm) 的形状。一天后观察所述膜有没有任何裂痕形成。如果所述膜中（在弯曲处附近）没有穿过其可看见下面的金属基底的撕裂，则膜样品被评定为“通过”。如果在膜中在弯曲处附近具有即使微小的可见撕裂，则膜样品被评定为“未通过”。

[0301] 环境循环测试

[0302] 在膜 / 金属层合物上进行环境循环测试。利用上面金属弯曲测试中所描述的金属弯曲机来使层合物弯曲，然后使弯曲样品在环境室中老化 1008 小时。环境室中的各循环具有以下条件，且循环在 1008 小时的时间段内重复。

[0303] 在环境室中各循环期间的条件为：

[0304] 在 -30℃ 下 17 小时，

[0305] 在 80℃ 下 72 小时，

[0306] 在 38℃ 且 100% 相对湿度下 24 小时，

[0307] 在 -30℃ 下 7 小时，

[0308] 在 38℃ 且 100% 相对湿度下 17 小时，

[0309] 在 80℃ 下 7 小时，

[0310] 在 38℃ 且 100% 相对湿度下 24 小时。

[0311] 如果在环境室中 1008 小时后没有裂痕、粘附力损失或其他模式的失败的迹象，则

膜样品被评定为“通过”。

[0312] 下面给出了表 202、205、206 和 207 中所用术语的等式,其中“wt%”指基于树脂的总重量的重量百分比。

[0313] 交联密度 (wt%) = (短链多元醇的重量 + 聚异氰酸酯的重量) / 树脂的总重量

[0314] 其中:

[0315] 短链多元醇的当量重量 ≤ 185 克 / 当量,且官能度 > 2 ;并且

[0316] 聚异氰酸酯的官能度 > 2 。

[0317] $1,4\text{-丁二醇的 Wt\%} = (1,4\text{-丁二醇的重量}) / \text{树脂的总重量}$

[0318] $\text{己内酯三醇的 Wt\%} = (\text{己内酯三醇的重量}) / \text{树脂的总重量}$

[0319] 高分子量多元醇的 $\text{Wt\%} = (\text{高分子量多元醇的重量}) / \text{树脂的总重量}$ 其中,高分子量多元醇的当量重量 > 850 克 / 当量,且官能度 ≥ 2

[0320] 低分子量多元醇的 $\text{Wt\%} = (\text{低分子量多元醇的重量}) / \text{树脂的总重量}$ 其中,低分子量多元醇的当量重量 ≤ 850 克 / 当量,但是 > 185 克 / 当量,且官能度 ≥ 2

[0321] 双组份氨基甲酸酯制剂 201 至 205

[0322] 下面的表 202 示出了组合作为组份 A 和组份 B 的制剂 201 至 205。

[0323]

表 202

	批料	材料	制剂, 份数				
			201	202	203	204	205
组分 A	1	Fomrez 55-112	50.3	57.3	62.3	17.8	17.8
	2	Fomrez 55-225	0	0	0	7	36
	3	Capa 3031	0	0	0	31	31
	4	1,4-丁二醇	23.5	16.5	11.5	0	0
	5	Tinuvin292	3	3	3	6	6
	6	Tinuvin 405	3	3	3	6	6
	7	Tinuvin 328	0	0	0	3	3
	8	Dabco T-12	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	9	34B662 黑色颜料分散体	20	20	20	29	0
部分 B	10	DESMODUR W	95	82	68	0	0
	11	Fomrez 55-112	5	18	32	0	0
	12	Desmodur N 3300 A	0	0	0	100	100
硬链段, wt%			59.3	49.3	39.8	65.5	66.5

[0324] 清漆 201 的制备

[0325] 通过添加 6.42 克甲基异丁基酮、6.38 克醋酸正丁酯、37.6 克二甲苯和 14.8 克丙

二醇甲基醚醋酸酯,在玻璃广口瓶中制备溶剂共混物。在搅动溶剂共混物的同时,添加 2 克的乙酸丁酸纤维素-381-0.1、17.57 克的 Joncryl-578、8.66 克的 Capa2054、1.33 克的 Tinuvin292、5.24 克的 Cosorb MOH 和 0.0024 克的 Metacure T-12。将混合物搅动 20 分钟,直到其均匀为止。将 Desmodur N 3390 (17 克) 添加到 100 克的溶液混合物中,然后将混合的成分搅拌 10 分钟。将溶液以约 1 密耳 (0.03mm) 的润湿厚度涂覆在涂覆有三聚氰胺-丙烯酸树脂的可剥离聚酯载体幅材上,以获得 0.4 密耳 (0.001mm) 的干燥厚度。涂层在 150° F (66°C) 下干燥并部分固化 30 秒,在 225° F (107°C) 下干燥并部分固化 30 秒,再在 265° F (129°C) 下干燥并部分固化 30 秒。

[0326] 将 Bayhydrol 122 (100 克) 与 0.2 克 AMP 95、1.6 克 Cosorb OSG、1.3 克 Tinuvin292、8.0 克丁基卡必醇和 0.2 克 Triton GR-7M 一起放到玻璃广口瓶中。将去离子水添加到所述溶液混合物中,以将溶液粘度控制在 100 厘泊 (100mPa-sec) 和 200 厘泊 (200mPa-sec) 之间。在涂覆之前,将 3.0 克 Neocryl CX-100 添加到 100 克制备的溶液混合物中。将水基溶液搅动 10 分钟,然后以 50 微米的润湿厚度涂覆到上述部分固化的溶剂型涂层上,以获得 13 微米的干燥厚度。将涂层在 175° F (79°C) 下干燥并固化 30 秒,在 245° F (118°C) 下干燥并固化 30 秒,再在 285° F (141°C) 下干燥并固化 30 秒。

[0327] 清漆 202 的制备

[0328] 将 Alberdingk U 933 (83.78 克) 与 8.47 克丁基卡必醇、0.3 克 Triton GR-7M、0.03 克 AMP 95、1.08 克 Cosorb OSG 和 0.45 克 Tinuvin 123 一起放入玻璃广口瓶中并搅动 10 分钟。用去离子水稀释所述溶液混合物,其粘度被保持在 50 厘泊 (50mPa-秒) 和 120 厘泊 (120mPa-秒) 之间。在涂覆之前,将 Neocryl CX-100 (1.78 克) 添加到 100 克涂覆混合物溶液中。以 50 微米润湿厚度将溶液涂覆在标准聚酯载体幅材上,以获得约 13 微米的干燥厚度。将涂层在 175° F (79°C) 下干燥并固化 30 秒,在 245° F (118°C) 下干燥并固化 30 秒,再在 285° F (141°C) 下干燥并固化 30 秒。

[0329] 清漆 203 的制备

[0330] 利用内嵌式静态混合器将制剂 205 (表 202 中所示) 的组分 A 和组分 B 按照组分 A 与组分 B 为 1 : 1 比例混合,由此制备清漆 203,然后根据上述膜涂覆程序 200 涂覆所述清漆 203。所述涂层 (38 微米厚) 被夹在两个 T10 剥离衬片之间,得到部分固化的透明膜。衬片之一被去除,留下暴露出的聚氨酯透明层。

[0331] 实例 201

[0332] 制剂 201 的组分 A 用以下程序制作。将批料 1 至 4 添加到玻璃广口瓶中并搅拌。然后将混合物加热至 100°C。然后在温度仍处于约 100°C 的同时添加批料 5 至 8,然后彻底搅动以确保所有成分充分溶解于混合物中。在所有成分溶解之后,将批料 9 添加到混合物中并搅动约 10 分钟,以确保混合物均匀地混合。将所得的黑色树脂混合物在 60°C 下真空脱气至少 12 小时。

[0333] 通过将批料 10 至 12 混合并在 70°C 下搅动混合物达 1 小时来制备制剂 201 的组份 B。

[0334] 利用内嵌式静态混合器将组份 A 以 1 : 1 的比例与组分 B 混合,并根据上述膜涂覆程序 200 以 100 微米的厚度涂覆在清漆 201 与黑色聚丙烯片之间。

[0335] 根据上述“用于测试程序的膜制备”,制备所得不透明色层 / 清澈透明层的多层制

品,以用于测试。

[0336] 实例 202

[0337] 重复实例 201,不同的是使用清漆 202 来代替清漆 201。最终所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“热成型测试”进行测试。结果记录在表 203 中。用穹顶形模热成形的样品经受环境循环测试。环境循环测试结果记录在表 204 中。

[0338] 实例 203

[0339] 重复实例 201,不同的是用 T10 剥离衬片代替清漆 201。最后所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”制备以用于测试,并根据“热成型测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0340] 实例 204

[0341] 重复实例 201,不同的是用 T10 剥离衬片代替黑色聚丙烯片。最后得到的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“热成型测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0342] 实例 205

[0343] 重复实例 201,不同的是用 T10 剥离衬片代替黑色聚丙烯片,并且使用清漆 202 来替代清漆 201。通过“抗拉延伸测试”程序评估所得不透明多层制品。结果记录在表 203 中。

[0344] 实例 206

[0345] 重复实例 201,不同的是使用制剂 202 的组份 A 和组份 B 替代制剂 201 中的那些。最后所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“热成型测试”进行测试。结果记录在表 203 中。用穹顶形模热成形的样品经受环境循环测试。环境循环测试结果记录在表 204 中。

[0346] 实例 207

[0347] 重复实例 206,不同的是用清漆 202 代替清漆 201。最终所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“热成型测试”进行测试。结果记录在表 203 中。用穹顶形模热成形的样品经受环境循环测试。环境循环测试结果记录在表 204 中。

[0348] 实例 208

[0349] 重复实例 206,不同的是不存在清漆 201。最终所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“热成型测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0350] 实例 209

[0351] 重复实例 206,不同的是用 T10 剥离衬片代替黑色聚丙烯片。最终所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“抗拉延伸测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0352] 实例 210

[0353] 重复实例 206,不同的是用 T10 剥离衬片代替黑色聚丙烯片,并且使用清漆 202 替代清漆 201。最终所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“抗拉延伸测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0354] 实例 211

[0355] 重复实例 201,不同的是使用制剂 203 的组份 A 和组份 B 替代制剂 201 中的那些。最终所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“热成形测试”进行测试。结果记录在表 203 中。用穹顶形模热成形的样品经受环境循环测试。环境循环测试结果记录在表 204 中。

[0356] 实例 212

[0357] 重复实例 211,不同的是用清漆 202 代替清漆 201。最终所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“热成形测试”进行测试。结果记录在表 203 中。用穹顶形模热成形的样品经受环境循环测试。环境循环测试结果记录在表 204 中。

[0358] 实例 213

[0359] 重复实例 211,不同的是不存在清漆 201。最终所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“热成形测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0360] 实例 214

[0361] 重复实例 211,不同的是用 T10 剥离衬片取代黑色聚丙烯片。最终所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“抗拉延伸测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0362] 实例 215

[0363] 重复实例 211,不同的是用 T10 剥离衬片取代黑色聚丙烯片,并且使用清漆 202 替代清漆 201。最终所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“抗拉延伸测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0364] 实例 216

[0365] 重复实例 201,不同的是使用制剂 204 的组份 A 和组份 B 替代制剂 201 中的那些。最终所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“热成形测试”进行测试。结果在表 203 中。

[0366] 实例 217

[0367] 重复实例 216,不同的是用清漆 202 取代清漆 201。最终所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“热成形测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0368] 实例 218

[0369] 重复实例 216,不同的是不存在清漆 201。最终所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“热成形测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0370] 实例 219

[0371] 重复实例 216,不同的是用 T10 剥离衬片取代黑色聚丙烯片。最终所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“抗拉延伸测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0372] 实例 220

[0373] 重复实例 211,不同的是用 T10 剥离衬片取代黑色聚丙烯片,并且使用清漆 202 替代清漆 201。根据“用于测试程序的膜制备”来制备所得不透明多层制品以用于测试,并根据“抗拉延伸测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0374] 制备例 201

[0375] 重复实例 201,不同的是制剂 201 的组份 A 和组份 B 混合并涂覆在两个 T10 剥离衬片之间。最终所得的不透明聚氨酯膜根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“抗拉延伸测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0376] 制备例 202

[0377] 重复制备例 201,不同的是制剂 201 的组份 A 和组份 B 被制剂 202 中的那些替代。最终所得的不透明聚氨酯膜根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“抗拉延伸测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0378] 制备例 203

[0379] 重复制备例 201,不同的是制剂 201 的组份 A 和组份 B 被制剂 203 中的那些替代。最终所得的不透明聚氨酯膜根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“抗拉延伸测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0380] 制备例 204

[0381] 重复制备例 201,不同的是制剂 201 的组份 A 和组份 B 被制剂 204 中的那些替代。最终所得的不透明聚氨酯膜根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“抗拉延伸测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0382] 实例 221

[0383] 重复实例 201,不同的是使用清漆 203 替代清漆 201,并且使用制剂 204 的组份 A 和组份 B 替代制剂 201 中的那些,并且用 T10 剥离衬片替代黑色聚丙烯片。最终所得的不透明多层膜根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“抗拉延伸测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0384] 实例 222

[0385] 重复实例 221,不同的是使用制剂 202 的组份 A 和组份 B 替代制剂 204 中的那些。最终所得的不透明聚氨酯膜根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“抗拉延伸测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0386] 实例 223

[0387] 重复实例 221,不同的是在去除与不透明黑色聚氨酯膜相邻的衬片之后,暴露的膜层以 6 英尺 / 分钟 (1.8m/min) 在 30psi (1.4kPa) 的压力下层合到 RD2788。RD2788 上的剥离衬片被剥除,并且粘合剂侧以 30 英尺 / 分钟 (9.1m/min) 在 30psi (1.4kPa) 的压力下层合到黑色聚丙烯片。最终所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试,并根据“热成型测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0388] 实例 224

[0389] 重复实例 221,不同的是在去除与不透明黑色聚氨酯膜相邻的衬片之后,暴露的膜层以 6 英尺 / 分钟 (1.8m/min) 在 30psi (1.4kPa) 的压力下层合到 RD2788。RD2788 上的剥离衬片被剥除,并且粘合剂侧以 30 英尺 / 分钟 (9.1m/min) 的速度在 30psi (1.4kPa) 的压力下层合到黑色聚丙烯片。最后所得的不透明多层制品根据“用于测试程序的膜制备”来

制备以用于测试,并根据“热成形测试”进行测试。结果记录在表 203 中。

[0390] 在下面的表 203 中,“NM”表示未测量。

[0391] 表 203

[0392]

实例	断裂伸长百分比	热成形测试		
		圆形深度模	矩形级进模	穹顶形模
201	NM	通过	通过	通过
202	NM	通过	通过	通过
203	NM	通过	通过	通过
204	非常易碎	NM	NM	NM
205	非常易碎	NM	NM	NM
206	NM	通过	通过	通过
207	NM	通过	通过	通过
208	NM	通过	通过	通过
209	213	NM	NM	NM
210	303	NM	NM	NM
211	NM	通过	通过	通过
212	NM	通过	通过	通过
213	NM	通过	通过	通过
214	188	NM	NM	NM
215	323	NM	NM	NM
216	NM	通过	未通过	未通过
217	NM	通过	未通过	未通过
218	NM	通过	未通过	未通过
219	167	NM	NM	NM
220	153	NM	NM	NM
制备例 201	非常易碎	NM	NM	NM
制备例 202	341	NM	NM	NM
制备例 203	829	NM	NM	NM
制备例 204	85	NM	NM	NM
221	199	NM	NM	NM
222	198	NM	NM	NM
223	NM	通过	未通过	未通过
224	NM	通过	未通过	未通过

[0393] 表 204

[0394]

实例	环境循环测试
201	通过
202	通过
206	通过

207	通过
211	通过
212	通过

[0395] 实例 225

[0396] 表 205 中实例 225 列出的组份 A 的成分被置入玻璃广口瓶中（同时搅动）。混合物以 60℃在真空下脱气 12 小时。组份 A 与表 205 中对实例 225 列出的组份 B 混合，并以 100 微米的厚度涂覆在两个 T10 剥离衬片之间，还以 100 微米的厚度涂覆在作为顶衬片的 T10 剥离衬片和作为底衬片的黑色聚丙烯片之间。如实例 201 中所述方式固化涂覆的聚氨酯膜。最终所得的不透明聚氨酯膜（位于衬片之间）根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试，并根据“抗拉延伸测试”和 / 或“热成形测试”进行测试，结果示于下面的表 205 中。

[0397] 实例 226-235

[0398] 实例 226-235 如实例 225 那样制备，不同的是组份 A 和组份 B 的组合物如表 205、206 和 207 所示变化。

[0399] 最终所得的不透明聚氨酯膜（位于衬片之间）根据“用于测试程序的膜制备”来制备以用于测试，并根据“抗拉延伸测试”和 / 或“热成形测试”进行测试，结果示于下面的表 205-207 中。

[0400] 表 205

[0401]

	实例 225	实例 226	实例 227	实例 228
组分 A				
1,4-丁二醇	0	9g	16g	22.5g
Fomrez 55-225	99.85g	90.85g	83.85g	58.5g
Dabco T-12	0.15g	0.15g	0.15g	0.1g
组分 B				
Desmodur W	54.5g	76.7g	94.1g	100g
固化比 A/B	100/54.5	100/76.7	100/94.1	81.1/100
交联密度， Wt%	0	0	0	0
1,4-丁二醇 Wt%	0	5.10	8.24	12.40
己内酯三醇 Wt%	0	0	0	0
高分子量多元醇 Wt%	0	0	0	0
低分子量多元醇的 Wt%	64.6	51.4	43.2	32.3
硬链段 Wt%	35.3	48.5	56.7	67.6
断裂伸长百分比	32	235	151	66
矩形级进模	通过	通过	通过	未通过

[0402]

[0403] 表 207

[0404]

表 206

	实例 227	实例 228	实例 229	实例 230	实例 231	实例 232
组分 A						
1,4-丁二醇	16g	22.5g	0	0	22.5g	16g
Fomrez 55-225	83.85g	58.5g	79.9g	0	0	0
Fomrez 55-112	0	0	0	79.85g	58.45g	83.85g
Capa 3031	0	0	20g	20g	0	0
Dabco T-12	0.15g	0.1g	0.1g	0.15g	0.15g	0.15g
组分 B						
Desmodur W	94.1g	100g	70.8g	49.1g	84.1g	71.4g
固化比 A/B	100/94.1	81.1/100	100/70.8	100/49.1	81.1/84.1	100/71.4
交联密度, Wt%	0	0	11.71	13.41	0	0
1,4-丁二醇 Wt%	8.24	12.40	0	0	13.60	9.33
己内酯三醇 Wt%	0	0	11.71	13.41	0	0
高分子量多元醇 Wt%	0	0	0	53.55	35.40	48.90
低分子量多元醇的 Wt%	43.20	32.30	46.78	0	0	0
硬链段 Wt%	56.70	67.60	53.20	46.34	64.50	51.00
断裂伸长百分比	151	66	73	236	72	142
热成形测试, 矩形级进模	通过	未通过	未通过	通过	通过	通过

	实例 230	实例 233	实例 234	实例 235
--	--------	--------	--------	--------

组分 A				
FOMREZ 55-112	79.85g	94.85g	63.85g	49.9g
CAPA 3031	20g	5g	36g	50gm
DABCO T-12	0.15g	0.15g	0.15g	0.1g
总计	100g	100g	100g	100g
组分 B				
DESMODUR W	49.1g	32.7g	66.5g	81.7g
固化比 A/B	100/49.1	100/32.7	100/66.5	100/81.7
交联密度, Wt%	13.41	3.77	21.62	27.50
1,4-丁二醇 Wt%	0	0	0	0
己内酯三醇 Wt%	13.41	3.77	21.62	27.50
高分子量多元醇 Wt% 1	53.55	71.47	38.35	27.46
低分子量多元醇的 Wt%	0	0	0	0
硬链段 Wt%	46.34	28.40	61.56	72.50
断裂点伸长百分比	236	402	10	104
热成形测试, 矩形级进模	通过	通过	通过	未通过

[0405] 系列 300 实例

[0406] 制备例 301

[0407] 将 Unoxol Diol(5.5 克) 置入塑料烧杯中, 并在真空烘箱 (30 英寸汞柱真空, 101kPa 真空) 中在 80℃ 下脱气 30 分钟。然后将二醇冷却至环境温度。添加 Desmodur N 3300A(14.72 克), 然后将反应物手工搅拌约一分钟。将 Dabco T-12(0.030 克) 添加到烧杯的内容物中, 手工混合 15 秒钟, 然后用传统实验室级刮涂设备立即涂覆在两个涂覆有有机硅的纸衬片 (来自 CPFilms Inc. (Martinsville, VA)) 之间, 所述刮涂设备被标称地校准为可形成 0.3mm 的膜厚度。

[0408] 所得的透明膜夹在衬片之间。然后将该构造放入 80℃ 的烘箱中 24 小时后取出, 再在环境温度下放置 2 周。

[0409] 在 Custom Manufacturing Incorporated(CMI, Gladwin, MI) 制造的旋转真空成形机上进行热成形试验。从通过以上程序制备的样品上切割下 6 英寸 (15cm) 方形膜, 将其置于真空模具上, 并用遮蔽胶带固定。将顶部预热温度设置在 600° F(316℃)。真空成形

机的台被升起,由模具上方的预加热器加热约 3 分钟,并施加 1 分钟的真空(1 毫米汞柱,133Pa),然后从真空形成机中取出模具,并让其在取出样品之前冷却至聚氨酯的玻璃化转变温度以下。从该膜样品产生界限分明的形状。

[0410] 实例 301

[0411] K-Flex 188(8.50g)、PC-1667(8.50g) 和 Ferro Black(0.34g) 在塑料烧杯中混合,并在真空烘箱(1 毫米汞柱,133Pa) 中在 80℃ 下脱气 30 分钟。将二醇冷却至 50℃,添加 Desmodur N 3300A(9.94g) 并手工搅拌约 1 分钟。添加 Dabco T-12(0.040g),并将混合的成分掺和 15 秒钟,并用实验室级刮涂工位立即涂覆在涂覆有有机硅的 PET 衬片和 Makrofol(来自 SheffieldPlastics(Sheffield, MA) 的 10 密耳 DE1-1 改性聚碳酸酯)之间,所述刮涂工位被标称地设置为 5 密耳(0.13mm) 的表涂层厚度。在测试之前,将涂覆的片放置在 80℃ 的烘箱中 24 小时。用旋转真空成形机实施热成形试验。膜被自动推进而通过预热台,在最后的预热工位中在 600° F(316℃) 下停留 47 秒。达到足够的温度而使所述构造开始松垂。随着台移动到位,真空成形机的台升高,并由模具上方的预加热机加热约 30 秒。所述构造一经与模具接触,就施加真空(1 毫米汞柱真空,133Pa)。然后将模具从膜上移开。观察到没有分层或裂痕迹象的确定形状。

[0412] 实例 302

[0413] 重复实例 301 的程序,不同的是反应性组合物涂覆在 30 密耳(0.8mm) 厚的改性聚(甲基丙烯酸甲酯)树脂片(可按品名 Acrylite ZK-6 得自 Cyro Industries(Parsippany, NJ)) 上。在制剂直接施加到聚(甲基丙烯酸甲酯)上的情况下观察到很好的粘附力,以及可与热成形部分相比的结果,没有分层或裂痕迹象。

[0414] 在盘中制备的溶剂型漆膜聚氨酯的特征

[0415] 以下的这些实验证明了包含溶剂对通过聚酯多元醇和聚异氰酸酯反应而产生的漆膜聚氨酯组合物的密度和玻璃化转变的影响。此项研究中使用的溶剂包括甲苯、乙酸乙酯、MIBK(甲基异丁基酮)和 THF(四氢呋喃)。溶剂在 4 埃分子筛上干燥 24 小时,并且在使用之前通过 Karl Fischer 滴定进行了水分测定。

[0416] 如下执行准备各试验的一般方法。将 K-FLEX 188(100% 活性聚酯多元醇, King Industries(Norwalk, CT)) 添加到塑料烧杯中,并在真空烘箱(30 英寸汞柱真空,0.76 米汞柱真空) 中在 80℃ 下脱气 30 分钟。然后,将多元醇冷却至环境温度。对于包含溶剂的实例,用搅拌棒将多元醇和溶剂共混,直到形成均匀的混合物。在手工混合之后,将催化剂 DABCO T12(二月桂酸二丁基锡,Air Products(Allentown,PA)) 添加到杯子中。将 DESMODUR N3300(HDI(1,6- 六亚甲基二异氰酸酯)三聚物,得自 BayerCorporation(Pittsburgh, PA)) 加到所需含量,手工混合 15 秒钟,然后用 SPEED MIXER DAC 150 FVZ(FlackTek Inc. (Landrum, SC)) 以 3600rpm 转速混合 15 秒钟。注意在此项研究中,对于选择的样品使用了 DESMODUR W(二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,得自 Bayer Corporation(Pittsburgh, PA))。

[0417] 当混合完成后,12.0g 的各样品被倾注到称量铝盘中。各个样品放置在通风柜中,其中将倒置的塑料烧杯置于铝盘上。在分析之前,样品不受扰动地放置 48-60 小时,或者在 70℃ 或 120℃ 下进一步适应。密度、玻璃化转变温度(Tg) 和重量损失百分比等数据记录在表 S2-S4 中。

[0418] 表 S1

[0419]

样品	溶剂	溶剂, 份数	K-FLEX 188 份数	DESMO-DUR N3300, 份数	DESMO-DUR W, 份数	DABCO T12, 份数
S1A	对照	0	12.80	11.61	0	0.04
S1B	对照	0	13.16	11.24	0	0.04
S1C	5%甲苯	1.25	12.60	11.24	0	0.04
S1D	10%甲苯	2.56	12.0	10.91	0	0.03
S1E	10%甲苯	2.56	12.51	10.38	0	0.03
S1F	30%甲苯	7.36	9.23	8.29	0	0.03
S1G	50%甲苯	12.41	6.47	5.93	0	0.03
S1H	5%乙酸乙酯	1.30	12.55	11.45	0	0.04
S1I	10%乙酸乙酯	2.56	12.07	11.01	0	0.03
S1J	10%乙酸乙酯	2.55	12.55	10.43	0	0.03
S1K	30%乙酸乙酯	7.43	9.07	8.25	0	0.03
S1L	50%乙酸乙酯	12.48	6.53	6.00	0	0.02
S1M	5%MIBK	1.28	12.55	11.44	0	0.04
S1N	10%MIBK	2.60	12.03	10.92	0	0.03
S1O	10%MIBK	2.55	12.50	10.45	0	0.03

[0420]

S1P	30%MIBK	7.40	9.02	8.24	0	0.03
S1Q	50%MIBK	12.42	6.50	5.93	0	0.02
S1R	5%THF	1.27	12.50	11.52	0	0.04
S1S	10%THF	2.55	12.01	10.91	0	0.03
S1T	10%THF	2.56	12.55	11.61	0	0.03
S1U	30%THF	7.39	9.00	8.21	0	0.03
S1V	50%THF	12.49	6.54	5.92	0	0.02
S1W	对照	0	15.57	0	9.61	0.04
S1X	对照	0	16.05	0	9.04	0.04
S1Y	10%乙酸乙酯	2.53	14.08	0	8.72	0.03
S1Z	10%乙酸乙酯	2.52	14.57	0	8.22	0.03

[0421] 记录在表 S2 中的 T_g 测量值是使用卷曲铝制样品盘以及 TA Instruments 的差示扫描量热仪 (型号 Q100) 通过差示扫描量热法 (DSC) 确定的。以下方案用于第一和第二循环: 第一循环: 以 20°C/min 的速度从室温变降至 -60°C; 以 20°C/min 的速度从 -60°C 斜升至 80°C; 第二循环: 以 50°C/min 的速度从 80°C 斜降至 -60°C; 以 20°C/min 的速度从 -60°C 斜升至 80°C。用 Archimedes 方法确定密度。在表 S2 和 S3 中, * 表示从其开始计算数据的基线不良。在表 S4 中, ** 表示由于样品的过度发泡而没有数据。

[0422] 表 S2

[0423]

样品	溶剂	密度, 克/毫升	DSC 的 T _g , °C	重量损失百分比(%), 室温(RT)下 60 小时
S1A	对照	1.180	31.43	0.05
S1B	对照	1.175	32.75	0.03
S1C	5%甲苯	1.160	14.07	0.01
S1D	10%甲苯	1.146	-1.47	-0.08
S1E	10%甲苯	1.141	-2.50	-0.02
S1F	30%甲苯	1.108	-18.87	-4.19
S1G	50%甲苯	1.105	-22.04	-16.60
S1H	5%乙酸乙酯	1.160	1.2	-0.01
S1I	10%乙酸乙酯	1.148	-12.67	-0.16
S1J	10%乙酸乙酯	1.150	-11.98	-0.08
S1K	30%乙酸乙酯	1.122	-8.43	-6.29
S1L	50%乙酸乙酯	1.126	-20.06	-17.11
S1M	5%MIBK	1.154	8.08	-0.01
S1N	10%MIBK	1.133	-8.95	-0.07
S1O	10%MIBK	1.132	-8.88	-0.03
S1P	30%MIBK	1.076	-15.72	-3.81

[0424]

S1Q	50%MIBK	1.064	-18.72	-15.87
S1R	5%THF	1.158	6.96	-0.03
S1S	10%THF	1.143	-5.07	-0.04
S1T	10%THF	1.147	-2.39	-0.07
S1U	30%THF	1.112	-22.79	-4.96
S1V	50%THF	1.112	-26.78	-16.73
S1W	对照	1.138	*	0.02
S1X	对照	1.141	*	0.03
S1Y	10%乙酸乙酯	0.876	9.85	-0.27
S1Z	10%乙酸乙酯	0.937	7.12	-0.05

[0425] 表 S3

[0426]

样品	溶剂	密度, 克/毫升	DSC 的 T _g , ℃	重量损失百分比, 在 室温下 36 小时, 并在 70℃下 24 小时
S1A	对照	1.179	28.07	-0.01
S1B	对照	1.178	*	0.01
S1C	5%甲苯	1.163	10.89	-0.26
S1D	10%甲苯	1.148	-2.41	-0.91
S1E	10%甲苯	1.146	-2.15	-0.57
S1F	30%甲苯	1.127	-5.86	-8.38
S1G	50%甲苯	1.122	-5.22	-20.47
S1H	5%乙酸乙酯	1.168	3.80	-0.17
S1I	10%乙酸乙酯	1.158	-2.00	-1.10
S1J	10%乙酸乙酯	1.154	-6.97	-1.00
S1K	30%乙酸乙酯	1.146	-9.04	-9.80
S1L	50%乙酸乙酯	1.153	-14.94	-20.48
S1M	5%MIBK	1.154	9.46	-0.04
S1N	10%MIBK	1.133	-4.71	-0.74
S1O	10%MIBK	1.134	-8.36	-0.61
S1P	30%MIBK	1.107	-22.68	-7.99
S1Q	50%MIBK	1.108	-14.98	-21.10
S1R	5%THF	1.160	9.30	-0.16
S1S	10%THF	1.152	-5.22	-0.70
S1T	10%THF	1.149	-4.32	-0.59
S1U	30%THF	1.135	-8.31	-8.52
S1V	50%THF	1.137	-18.42	-19.74
S1W	对照	1.084	*	-0.06
S1X	对照	1.131	*	-0.2
S1Y	10%乙酸乙酯	0.497	38.60	-0.91
S1Z	10%乙酸乙酯	0.837	10.99	-0.48

[0427] 表 S4

[0428]

样品	溶剂	密度, 克/毫升	DSC 的 T _g , °C	重量损失百分比, 在室温下 60 小时, 并在 120°C 下 24 小时
S1A	对照	1.176	38.23	-0.05
S1B	对照	1.177	*	-0.02
S1C	5%甲苯	1.172	34.89	-1.20
S1D	10%甲苯	1.165	23.26	-2.86
S1E	10%甲苯	1.152	2.27	-1.39
S1F	30%甲苯	1.148	15.28	-12.91
S1G	50%甲苯	1.163	32.34	-23.65
S1H	5%乙酸乙酯	1.167	16.14	-0.76
S1I	10%乙酸乙酯	1.166	22.74	-3.39
S1J	10%乙酸乙酯	1.152	16.50	-3.08
S1K	30%乙酸乙酯	1.152	33.10	-13.24
S1L	50%乙酸乙酯	1.170	23.99	-22.87
S1M	5%MIBK	1.162	18.51	-0.96
S1N	10%MIBK	1.153	4.18	-2.25
S1O	10%MIBK	1.143	10.58	-2.29
S1P	30%MIBK	1.153	22.59	-13.82
S1Q	50%MIBK	1.160	23.05	-23.55
S1R	5%THF	1.173	22.44	-0.90
S1S	10%THF	1.165	11.86	-2.38
S1T	10%THF	1.153	6.98	-2.49
S1U	30%THF	1.153	7.94	-12.39
S1V	50%THF	1.164	16.17	-22.54
S1W	对照	0.985	*	-0.06
S1X	对照	0.996	*	-0.04
S1Y	10%乙酸乙酯	**	**	**
S1Z	10%乙酸乙酯	**	**	**

[0429] 当浇注于一个衬片上或两个衬片之间时溶剂型聚氨酯漆膜的特征

[0430] 这一实验证明了当浇注于一个衬片上或两个衬片之间时, 包含溶剂对聚氨酯漆膜的表面形貌的影响。所述膜根据表 1 中记录的组成制备。K-FLEX 188(100%活性聚酯多元醇) 被加至塑料烧杯中, 并在真空烘箱(30 英寸汞柱真空, 0.76 米汞柱真空) 中在 80°C 下脱气 30 分钟。多元醇冷却至环境温度, 然后添加(如果使用的话) 溶剂并用搅拌棒共混, 直到形成均匀的混合物为止。催化剂 DABCO T12(二月桂酸二丁基锡) 被加至杯中, 然后手工混合。DESMODURN3300(HDI 三聚物) 被加到所需的含量, 手工混合 15 秒钟, 然后用 SPEED MIXER DAC 150FVZ 混合机在 3600rpm 下混合 15 秒钟。然后, 用实验室级刮涂工位立即将反应性组合物涂覆在由 CPFilms Inc. (Martinsville, VA) 提供的顶部和底部有机硅聚合物衬片(2.5 密耳(0.064mm) 聚酯剥离衬片之间, 所述刮涂工位被标称地校准以用于 0.3mm 的膜厚度; 或者通过 32 号 Meyer 棒涂覆在有机硅聚合物衬片上; 或者涂覆在 PET 上。

[0431] 表 T1

[0432]

样品	K-FLEX 188 份数	溶剂 1 甲 苯, 份数	溶剂 2 乙酸乙酯, 份数	溶剂 3 水, 份数	DABCO T12, 份数	DESMODU R N3300 份数
T1A	12.0	0	0	0	0.01	12.0
T1B	12.0	0	0	0.02	0.01	12.0
T1C	12.0	2.4	0	0	0.01	12.0
T1D	12.0	0	2.4	0	0.01	12.0

[0433] 样品在环境温度下干燥 24 小时。利用 MITUTOYO SURFTEST SJ-401 触针型轮廓曲线仪 (Mississauga, ON) 测量表面粗糙度。结果记录在表 T2 中。

[0434]

表 T2

样品	溶剂	衬片类型	衬片数量	测量侧	R _a , 微米 (平均表面)	R _z , 微米 (平均最深)	观察
T1A	无	有机硅 聚合物衬片	1	空气	0.06	0.3	平滑
T1A	无	有机硅 聚合物衬片	1	衬片	0.10	0.5	平滑
T1A	无	有机硅 聚合物衬片	2	衬片	0.04	0.4	平滑
T1B	水	有机硅 聚合物衬片	2	衬片	0.04	0.4	一些气泡
T1C	甲苯	有机硅 聚合物衬片	1	空气	0.25	2.0	摸感粗糙
T1C	甲苯	有机硅 聚合物衬片	1	衬片	0.08	1.0	平滑
T1C	甲苯	有机硅聚合物衬片	2	衬片	0.35	3.3	衬片间夹入气泡
T1D	乙酸乙酯	PET	1	空气	1.04	5.1	摸感粗糙
T1D	乙酸乙酯	有机硅聚合物衬片	2	衬片	0.12	0.6	衬片间夹入气泡

[0435] 涂覆在两个衬片之间的溶剂型聚氨酯膜的特征

[0436] 这些实验证明对于溶剂型氨基甲酸酯漆膜组合物而言包含溶剂对颜色和气泡这

两项缺陷的影响。用于这些实验的溶剂即甲苯,首先在分子筛上被干燥至水分少于 10ppm,然后以占总制剂重量的 0.10% -50% 的含量添加到制剂中。

[0437] 样品制备表 U1 (A-L) 的一般方法如下进行。将 K-Flex 188 (100% 活性聚酯多元醇) 加到塑料烧杯中,并在真空烘箱 (30 英寸汞柱真空,0.76 米汞柱真空) 中在 80℃ 下脱气 30 分钟。然后将多元醇冷却至环境温度。对于含有溶剂的实例,多元醇和溶剂通过搅拌棒共混到一起,直到形成均匀混合物。将催化剂 DABCO T12 (二月桂酸二丁基锡) 添加到杯中,随后手工混合。将 DESMODUR N3300 (HDI 三聚物) 加到所需含量,手工混合 15 秒钟,然后用 SPEED MIXER DAC 150 FVZ (FlackTek, Inc. (Landrum, SC)) 以 3600rpm 的转速混合 15 秒。将反应混合物立即涂覆在两个涂覆有有机硅的 PET 衬片 (2.5 密耳 (0.64mm) 聚酯剥离衬片,由 CPFilms Inc. 提供) 之间,其如下制备。底部的 PET 衬片衬有两个 6 密耳的 3MACRYLIC PLUS TAPEPT 1100 条 (双面涂覆丙烯酸系泡沫条带) 以实现厚度控制。将反应性组合物倾注到底衬片上,并用金属棒施加顶衬片,为材料的滚动料堆作准备。按此方式制备的膜在环境温度下干燥 24 小时,然后进一步在 80℃ 下固化 24 小时。利用以下等级比例将膜颜色等级记录在表 U1 中:0 = 透明,1 = 淡浅黄,2 = 显黄,3 = 深黄。

[0438] 表 U1

[0439]

样品	K-FLEX 188, 份数	甲苯, 份数	DABCO T12, 份数	DESMODUR N3300, 份数	在 80℃ 下 24 小时后的膜颜色等级
U1A	15.59	0	0.04	14.29	0
U1B	15.50	0	0.04	12.92	0
U1C	15.58	0	0.05	15.65	2
U1D	15.60	0.04	0.04	14.26	0
U1E	15.55	0.08	0.04	14.16	1
U1F	15.58	0.16	0.04	14.26	2
U1G	15.56	0.22	0.04	14.22	1
U1H	15.56	0.30	0.04	14.23	2
U1I	15.52	0.60	0.04	14.16	2
U1J	15.57	1.56	0.04	14.24	3
U1K	15.50	1.50	0.04	13.00	0
U1L	15.54	1.63	0.04	15.51	3

[0440] 对于样品 U1A-U1L 按如上所述制备表 U2 (U2A-U2J) 中的样品。将膜立即切割成相等的 3 部分:一部分放置在环境温度下,一部分放置到 70℃ 烘箱中 15 分钟,还有一部分放置到 120℃ 烘箱中 15 分钟。关于膜成形和关于在各温度下适应 15 分钟后的膜和膜形成数据记录在下表中。对于所有样品 (样品 U2A 除外),升高的温度造成气泡形成方面的明显缺陷。

[0441]

表 U2

样品	K-FLEX 188, 份数	TOLUENE, 份数	DABCO T12, 份数	DESMODUR N3300, 份数	室温下老化 15 分 钟后的膜	70℃下老化 15 分 钟后的膜	120℃下老化 15 分钟后的 膜
U2A	15.53	0	0.04	14.63	透明	透明	透明
U2B	15.54	0.16	0.04	14.14	透明	非常非常少的微小 气泡	条带上有大气泡; 许多微 小气泡
U2C	15.52	0.30	0.04	14.20	中等数量的微小气 泡	许多微小气泡	条带上有大气泡; 中等数 量的微小气泡
U2D	15.51	0.61	0.04	14.20	中等数量的微小气 泡	许多微小气泡	条带上有大气泡; 少量微 小气泡
U2E	15.02	0.90	0.04	13.64	中等数量的小气泡	条带上有有些斑点; 许多微小气泡	条带上有大气泡且稍带泡 沫; 许多微小气泡
U2F	15.05	1.52	0.04	13.61	中等数量的小气泡	条带上有有些斑点; 许多微小气泡	条带上有大气泡且稍带泡 沫; 许多微小气泡
U2G	14.52	2.26	0.04	13.28	中等数量的微小气 泡	条带上有有些斑点; 许多微小气泡	条带上有大气泡且稍带泡 沫; 许多微小气泡
U2H	14.41	2.98	0.04	12.70	中等数量的小气泡	条带上有有些斑点; 许多微小气泡	条带上有大气泡且稍带泡 沫; 许多微小气泡
U2I	11.06	9.10	0.03	10.07	一些微小气泡	条带上有有些斑点; 许多微小气泡	起皱且龟裂的条带上有斑 点
U2J	7.86	14.92	0.02	7.23	膜中有巨大气泡	少量大气泡; 一些 微小气泡	起皱且龟裂的条带上有斑 点

[0442] 形状记忆测试

[0443] 用 TA Instruments 的型号为 DMA Q800 的动态机械测试设备通过动态机械分析

评估制备例 106 中所制备的材料试样。所述材料呈现 38℃ 的损耗角正切峰值温度 (T_g), 在 $T_g-40^{\circ}\text{C}$ (-2°C) 下具有 1900 兆帕 (MPa) 的拉伸储能模量 (E'), 并且在 $T_g+40^{\circ}\text{C}$ (78°C) 下具有 6MPa 的拉伸储能模量 (E')。材料试样 (具有如下尺寸: 长度 = 7.2mm, 宽度为 6.1mm, 高度 = 0.45mm) 经受三次应变-恢复循环, 以测量材料的形状记忆。试样被加热至 40℃, 然后施加按照每分钟 2 牛顿 (N) 的速度增加至 8N 最大值的张力 (最大应变 = 63%)。在将样品冷却至 -20°C (样品变为玻璃态) 的同时保持最大张力。然后在 -20°C 释放张力。然后将试样再加热至 40℃ (具有可忽略的张力), 应变返回至 3%。在约 25℃ 时试样的形状记忆变得明显。然后再重复两次所述循环, 与原始试样相比每次返回至 3% 应变。

[0444] 在不偏离本发明范围和精神的前提下, 本领域的技术人员可以对本发明进行各种修改和更改, 而且应该理解, 本发明不仅限于本文所提供的示例性实施例。

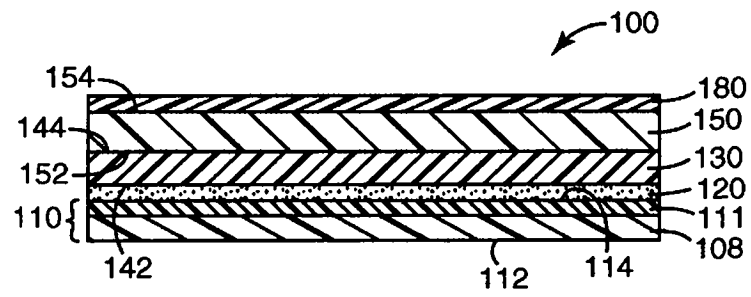


图 1

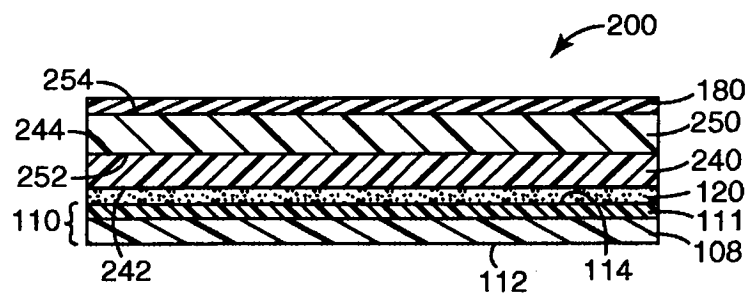


图 2

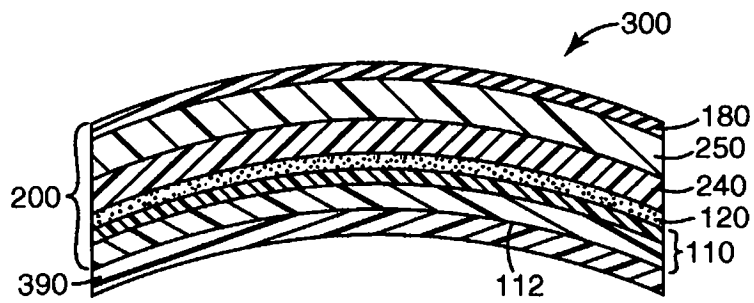


图 3

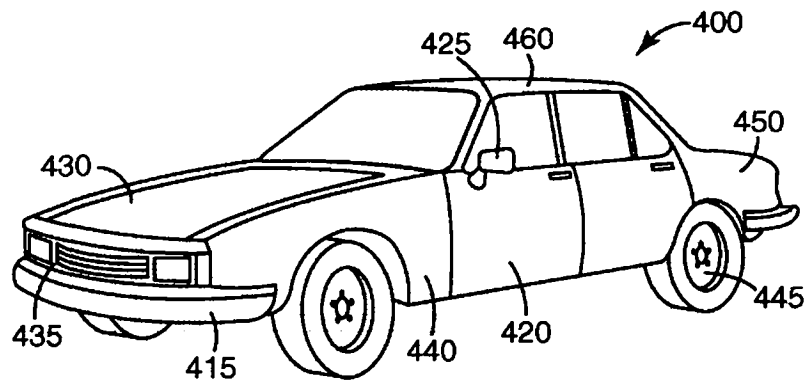


图 4

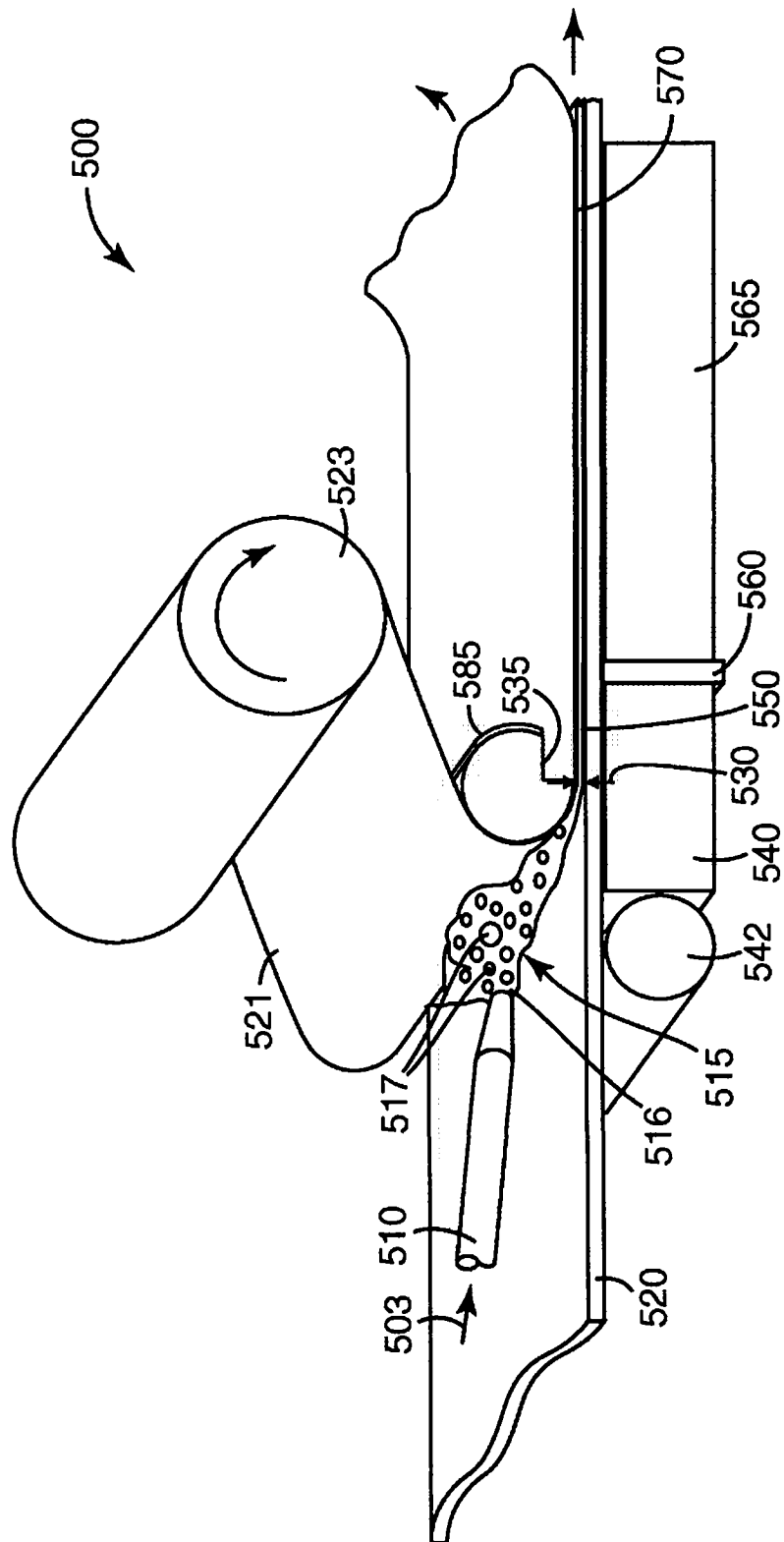


图 5