

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B29C 47/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00104954.2

[43]公开日 2000 年 10 月 18 日

[11]公开号 CN 1270097A

[22]申请日 2000.4.5 [21]申请号 00104954.2

[30]优先权

[32]1999.4.8 [33]US [31]09/288,320

[71]申请人 普雷马克 RWP 控股公司

地址 美国特拉华

[72]发明人 M·E·英格里姆 M·T·克瑞奇

R·M·马佛提 B·A·拉布罗克

Y·M·李

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 孙 爱

权利要求书 4 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 固体表面层压板的制备方法及制得的层压板

[57]摘要

本发明披露了一种固体表面层压板的制备方法。通过将热塑性聚丙烯酸酯聚合物加入挤出生产线;将不透明层材料加入挤出生产线;并且将热塑性聚丙烯酸酯聚合物层和不透明层共挤出形成固体表面层压板而实现该方法。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种固体表面层压板的制备方法, 包括如下步骤:

将热塑性聚丙烯酸酯聚合物加入挤出生产线;

将不透明层材料加入挤出生产线; 并且

将热塑性聚丙烯酸酯聚合物层和不透明层共挤出形成固体表面层压板。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中, 热塑性聚丙烯酸酯聚合物具有在其中分散的填料, 其含量足以使热塑性聚丙烯酸酯聚合物具有至少 40 的巴科尔硬度; 和冲击性改善剂; 其中所述的热塑性聚丙烯酸酯聚合物的熔体流动指数至少为 1.5; 并且其中所述的填料的长径比高达 25:1。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中填料为硅灰石。

4. 根据权利要求 1, 2 或 3 的方法, 其中热塑性聚丙烯酸酯聚合物的熔体流动指数从 1.5-30。

5. 根据权利要求 1, 2 或 3 的方法, 其中热塑性聚丙烯酸酯聚合物的熔体流动指数从 1.5-3.8。

6. 根据权利要求 2 的方法, 其中填料的长径比从 3:1 至 20:1。

7. 根据权利要求 1-6 任一项的方法, 其中, 热塑性聚丙烯酸酯聚合物包含一种或多种选自如下的物质: 阻燃剂, 颗粒料, 加工助剂, 稳定剂, 抗氧剂, 抗菌剂和脱模剂。

8. 根据权利要求 1-7 任一项的方法, 其中所述热塑性聚丙烯酸酯层的厚度从约 0.254 毫米 (10 密耳) 至约 1.778 毫米 (70 密耳)。

9. 根据权利要求 1-7 任一项的方法, 其中所述热塑性聚丙烯酸酯层的厚度从约 0.635 毫米 (25 密耳) 至约 1.524 毫米 (60 密耳)。

10. 权利要求 1-9 任一项的方法, 其中所述热塑性聚丙烯酸酯层是半透明的。

11. 权利要求 1-9 任一项的方法, 其中热塑性聚丙烯酸酯聚合物另外还包含: 一种或多种足以使热塑性聚丙烯酸酯层变得不透明的颜

料。

12. 权利要求 1-11 任一项的方法, 其中不透明层材料包含: 其中分散有填料的热塑性树脂, 所述填料的含量以不透明层和玻璃纤维总组分计至多为 25%重量。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中, 所述热塑性树脂选自: 热塑性丙烯酸聚合物, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 树脂, 聚氯乙烯 (PVC) 树脂, 丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯 (ASA) 树脂, 苯乙烯-丙烯腈 (SAN) 树脂和聚碳酸酯 (PC)。

14. 根据权利要求 12 或 13 的方法, 其中用于不透明层的填料选自: 硅灰石, 云母, 碳酸钙和二氧化硅。

15. 根据权利要求 12, 13, 或 14 的方法, 其中用于不透明层的填料其长径比至多为 25:1。

16. 根据权利要求 1 的方法, 另外还包含: 一种或多种在热塑性丙烯酸聚合物和不透明层两者中或其中之一中的颜料。

17. 根据权利要求 16 的方法, 其中一种或多种颜料选自: 二氧化钛, 碱式碳酸铅白, 碱式硫酸铅白, 碱式硅酸铅白, 二碱式亚磷酸铅, 含铅氧化锌, 氧化镉, 或硫化锌。

18. 一种通过包含下面步骤的方法形成的固体表面层压板:

将热塑性聚丙烯酸酯聚合物加入挤出生产线;

将不透明层材料加入挤出生产线; 并且

将热塑性聚丙烯酸酯聚合物层和不透明层共挤出形成固体表面层压板。

19. 根据权利要求 18 的方法, 其中, 热塑性聚丙烯酸酯聚合物具有在其中分散的填料, 其含量足以使热塑性聚丙烯酸酯聚合物具有至少 40 的巴科尔硬度; 和冲击性改善剂; 其中所述的热塑性聚丙烯酸酯聚合物的熔体流动指数至少为 1.5; 并且其中所述的填料的长径比高达 25:1。

20. 根据权利要求 19 的方法, 其中填料为硅灰石。

21. 根据权利要求 18, 19 或 20 的方法, 其中热塑性聚丙烯酸酯聚合

物的熔体流动指数从 1.5-30。

22. 根据权利要求 18, 19 或 20 的方法, 其中热塑性聚丙烯酸酯聚合物的熔体流动指数从 1.5-3.8。

23. 根据权利要求 19 的方法, 其中填料的长径比从 3:1 至 20:1。

24. 根据权利要求 18-21 任一项的方法, 其中, 热塑性聚丙烯酸酯聚合物包含一种或多种选自如下的物质: 阻燃剂, 颗粒料, 加工助剂, 稳定剂, 抗氧剂, 抗菌剂和脱模剂。

25. 根据权利要求 18-24 任一项的方法, 其中所述热塑性聚丙烯酸酯层的厚度从约 0.254 毫米(10 密耳)至约 1.778 毫米(70 密耳)。

26. 根据权利要求 18-25 任一项的方法, 其中所述热塑性聚丙烯酸酯层的厚度从约 0.635 毫米(25 密耳)至约 1.524 毫米(60 密耳)。

27. 权利要求 18-26 任一项的方法, 其中所述热塑性聚丙烯酸酯层是半透明的。

28. 权利要求 18-26 任一项的方法, 其中热塑性聚丙烯酸酯聚合物另外还包含: 一种或多种足以使热塑性聚丙烯酸酯层变得不透明的颜料。

29. 权利要求 18-28 任一项的方法, 其中不透明层材料包含: 其中分散有填料的热塑性树脂, 所述填料的含量以不透明层和玻璃纤维总组分计至多为 25%重量。

30. 根据权利要求 29 的方法, 其中, 所述热塑性树脂选自: 热塑性丙烯酸聚合物, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 树脂, 聚氯乙烯 (PVC) 树脂, 丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯 (ASA) 树脂, 苯乙烯-丙烯腈 (SAN) 树脂和聚碳酸酯 (PC)。

31. 根据权利要求 29 或 30 的方法, 其中用于不透明层的填料选自: 硅灰石, 云母, 碳酸钙和二氧化硅。

32. 根据权利要求 29, 30, 或 31 的方法, 其中用于不透明层的填料其长径比至多为 25:1。

33. 根据权利要求 18 的方法, 另外还包含: 一种或多种在热塑性丙烯酸聚合物和不透明层两者中或其中之一中的颜料。

34. 根据权利要求 33 的方法, 其中一种或多种颜料选自: 二氧化钛, 碱式碳酸铅白, 碱式硫酸铅白, 碱式硅酸铅白, 二碱式亚磷酸铅, 含铅氧化锌, 氧化镉, 或硫化锌。

35. 根据权利要求 18-34 任一项的层压板, 另外还包含基材, 其中层压板的不透明层粘结至基材的表面上。

36. 根据权利要求 35 的层压板, 其中所述的基材选自: 木制品, 聚合材料和金属。

37. 根据权利要求 35 的层压板, 其中所述的基材选自: 家具表面, 垂直的壁和表面, 非垂直的浴室表面和非垂直的厨房表面。

38. 根据权利要求 37 的层压板, 其中所述的非垂直浴室表面和非垂直的厨房表面选自: 柜台面和化妆台面。

说明书

固体表面层压板的制备方法及其制得的层压板

本发明涉及具有良好抗刮伤性,硬度和韧性,并能进行机加工的半透明或不透明热塑性聚丙烯酸酯片材。本发明的热塑性聚丙烯酸酯片材适合于结构塑性的层合及其生产的制品。本发明组合物的优选用途是:例如在生产柜台面,梳妆台面,浴用和淋浴设备的表面,以及家具贴面时,用作常规高压装饰层压板的替代物。

将结构塑性,如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 树脂,聚(氯乙烯) (PVC) 树脂,聚碳酸酯用作柜台面,浴缸,以及沐浴室是已知的。然而,尽管这些结构塑性是强韧的,但它们暴露表面的性能将被光线降低,它们容易被刮伤而不能进行修复,它们将受溶剂和水的负面影响,它们需要有足够的厚度,并且其中某些结构塑性较为昂贵。

为克服上述缺陷,过去一直使用交联组合物。因此,US4,085,246 涉及一种用于制备仿花岗岩的可铸塑组合物。上述专利中的组合物包含:溶解于可聚合组份中的单一聚合物或多种聚合物的混合物。然后,对这种组合物进行铸塑或倒入模具中进行固化,以便制得带有可再现仿花岗岩图案的、平坦或成形的制品。然而,这种组合物需通过热固化获得其性能。

另外,US5,318,737 涉及一种塑料复合材料的制备方法,该方法包括:熔融丙烯酸基覆盖层 (capstock) 的原料共挤出,并整体地粘结至下面的结构塑料层上。上述专利中,覆盖层组合物包含:含量从约 40%至约 80%重量,分子量至少约 125,000 道尔顿的丙烯酸聚合物,和呈不连续多层聚合颗粒形式的含量从约 12%至约 60%重量的丙烯酸酯基冲击性改善剂。然而,就用于柜台面而言,这种组合物没有所需的硬度。

此外,US4,533,680 涉及一种包含结晶热塑性树脂,增强纤维,片状粉末填料和聚碳酸酯的热塑性树脂组合物。上述专利的组合物适合于

模塑。然而，由于与形成覆盖层的结构材料的不相容性，水或尺寸稳定性的敏感性，以及不足的硬度，因此，该专利中所述的结晶热塑性树脂，如聚甲醛，聚对苯二甲酸丁二酯，聚对苯二甲酸丙二酯，聚对苯二甲酸乙二酯和聚酰胺不适合用作贴面材料。

US4, 938, 825 披露了：由槽模铸塑，连续铸塑或挤塑聚丙烯酸酯类的预成型壳和增强的快速注塑 (RRIM) 聚氨酯泡沫制成的浴缸或沐浴盆。

US4, 458, 039 披露了：将优选高长径比的硅灰石纤维添加至热熔液晶共混聚合物中，以便减少由所述共混聚合物生产的制品的表面磨损。

然而，这些专利文献中，没有一篇建议：制备能用来替代常规高压装饰层压板的热塑性聚丙烯酸酯片材组合物，所述热塑性聚丙烯酸酯片材将常规高压装饰层压板易加工性和机械加工性与常规固体贴面材料的抗刮伤性，韧性，抗开裂性和翻新能力相结合。

因此，目前需要一种热塑性聚丙烯酸酯片材，所述片材优选用作高压装饰层压板的替代物，并且优选由热塑性聚丙烯酸酯类组合物的挤出或共挤出而形成，而且，所述片材在相对小厚度时仍显示出抗刮伤性，韧性，加工期间的抗开裂性，翻新性能和机加工性能。

因此，本发明的目的是提供一种高压装饰层压板的替代物，该替代物能象常规高压装饰层压板那样进行加工处理，而且还具有厚得多的固体贴面和贴面材料这样的性能和优点。

本发明的另一个目的是提供一种薄的热塑性聚丙烯酸酯片材，该片材具有半透明性、高硬度、加工能力以及比常规固体贴面和贴面材料更薄这样的性能，而且还保持所述常规固体贴面和贴面材料的外观，手感和耐久性。

本发明的另一个目的是提供一种挤出热塑性聚丙烯酸酯片材组合物，就用作柜台面，梳妆台面，浴室和沐浴房贴面材料以及家具表面而言，该组合物显示出良好的抗刮伤性，硬度，翻新能力，和机加工能力。

本发明的另一个目的是提供一种用于柜台面基材的低厚度挤出热塑性聚丙烯酸酯片材，该片材显示出良好的抗刮伤性，硬度，翻新能力，

以及机加工能力。术语“机加工能力”用来表示：利用常规高压装饰层压设备对热塑性聚丙烯酸酯片材进行机械加工的能力。术语“翻新能力”用来表示：通过砂磨，优选是湿砂磨或其它磨擦手段，除去热塑性聚丙烯酸酯片材表面上的刮痕或其它标记，从而得到不含任何明显标记的表面的能力。

通过发现下面所述的热塑性聚丙烯酸酯片材，以及单独或与不透明层结合用作层压材料，以便得到具有不透明性，高硬度，加工能力并且比常规固体贴面和贴面材料更薄这样的性能，而且仍保持所述常规固体贴面和贴面材料的外观，手感和耐久性这样的产品，本发明的这些目的和其它的目的得以实现，所述片材包含：

在其中分散的热塑性聚丙烯酸酯聚合物；

填料，其含量足以使所述片材具有至少 40 的巴科尔硬度；和
冲击性改善剂；

其中所述的热塑性聚丙烯酸酯聚合物的熔体流动指数至少为 1.5；并且其中所述的填料的长径比高达 25:1。

在贴面材料市场中，有许多产品，这些产品提供深度感，仿大理石或花岗岩外观，并且提供所述材料表面的翻新能力。这些产品包括 1/2 英寸厚的产品，称为固体贴面材料，以及 1/8 英寸厚的贴面产品。由于需要能提供固体贴面材料或贴面板的外观和性能，而且在常规木材或纸基高压装饰层压板厚度时，能在常规高压装饰层压设备上进行机加工处理的产品，因此，开发出了本发明。

利用这些仿花岗岩或大理石贴面材料制备更薄产品的最为合理的方法是对表面进行研磨或砂磨。例如，可简单地将固体贴面材料从 125 密耳厚砂磨至 30-70 密耳的厚度。然而，业已发现，通过这样进行砂磨，所得到的材料具有差的物理和加工特性，其中在移动时太容易开裂，并且耐热性不足。

因此，本发明提供一种适用于生产贴面材料但其厚度可与常规木材或纸张的高压装饰层压板相比的聚丙烯酸酯片材。

如下所述，本发明的热塑性聚丙烯酸酯片材组合物适于单独使用

或与不透明的第二层结合使用。当有不透明第二层时，该不透明层能单独制备或通过与热塑性聚丙烯酸酯片材组合物的共挤出而制备。当本发明的热塑性聚丙烯酸酯片材组合物用作常规高压装饰层压板最终用途的贴面材料时，聚丙烯酸酯片材优选是半透明的，以便提供这样的最终产品，该产品具有深至表面的外观，这类似于利用常规 1/8 英寸贴面板或 1/2 英寸固体贴面材料得到的外观。另外，如下所述，当热塑性聚丙烯酸酯片材组合物与不透明的第二层结合使用时，最终的层压材料能用来替代常规的高压装饰层压板并且与单独挤出的热塑性聚丙烯酸酯片材组合物相比具有优异的加工性能。不透明的第二层另外地将给层压产品提供改善的加工性能，如弯曲强度和柔韧性。

本发明的产品优选提供类似于或好于常规 SSV，固体贴面材料和高压层压板的抗刮伤性，抗污染性，耐热性和抗冲击性能。另外，在本发明的产品中，优选的是固体贴面产品的外观和在没有明显边缘泛白情况下后成型的能力。另外，优选的是，层压产品能在没有明显地多于常规层压板的表面损坏或断裂的情况下进行常规层压板的制造，后成型以及粘结处理。

本发明的产品能用作常规高压层压板在其任何常规用途中的替代物。这些包括但不局限于柜台面，梳妆台面，浴室和沐浴房贴面材料，家具贴面，墙壁贴面等。例如，在家具贴面领域中，本发明的材料能用来给桌子，台子，椅子，文档柜等提供贴面。

本发明的产品首次能以远低于原价的价格提供固体贴面技术的所有优点，以及常规高压装饰层压板的所有加工优点。下面将更详细描述本发明产品的每一种组份。

A. 热塑性聚丙烯酸酯片材

本发明提供一种热塑性聚丙烯酸酯片材组合物，所述组合物包含其中分散有填料和冲击性改善剂的热塑性聚丙烯酸聚合物，和可有可无的颜料和/或一种或多种常规的添加剂，其中，填料的长径比高达 25:1，并且优选莫斯硬度值至少 2.5。

在本发明的热塑性聚丙烯酸酯片材组合物中，填料的含量以足以给

片材提供 40 或更大, 优选 50 或更大, 更优选 55 或更大的巴科尔硬度为准。

本发明的热塑性聚丙烯酸酯片材的厚度并没有特别的限定。热塑性聚丙烯酸酯片材的厚度优选从 10-70 密耳, 更优选从 25-60 密耳, 最优选为 30 密耳。如果希望最终产品拥有常规固体贴面材料外观的话, 那么, 热塑性聚丙烯酸酯片材的厚度必须有 30 密耳或更大, 以便提供层中视野所需的深度。

本发明热塑性聚丙烯酸酯片材可通过提供所需厚度的任何方法来形成。优选的是, 本发明热塑性聚丙烯酸酯片材通过铸塑或挤塑, 更优选通过挤塑来形成。当热塑性聚丙烯酸酯片材通过挤塑形成时, 优选利用熔融共混物常规的混合机, 或通过利用双螺杆或单螺杆挤塑机的挤塑, 以及随后切粒形成其中包含有辅助配料的热塑性聚丙烯酸聚合物的母料, 而将填料, 冲击性改善剂, 以及可有可无的颜料和/或一种或多种常规添加剂分散入热塑性聚丙烯酸聚合物中。然后, 用装有片材成型模头的单或双螺杆挤塑机对母料进行挤塑, 以便形成本发明的热塑性聚丙烯酸酯片材。

热塑性聚丙烯酸聚合物

以甲基丙烯酸甲酯均聚物或共聚物的总热塑性聚丙烯酸聚合物计, 本发明的热塑性聚丙烯酸聚合物的含量至少为 90%重量, 优选至少 98%重量, 最优选为 100%重量。合适的可共聚的单烯属不饱和单体可由下列通式(I)表示:



式中 R^1 为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基基团, R^2 为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基基团, 苯基, 苄基, 羟基- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基, 烷氧基- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基, 环戊基, 环己基, 以及这些单体的混合物。其中 R^1 为氢的单体和其中 R^2 为烷基基团的单体的混合物用来改善聚合物的玻璃化转移温度(Tg)。共聚单体优选的例子包括但不限于: (甲基)丙烯酸甲酯, (甲基)丙烯酸乙酯, (甲基)丙烯酸丙酯, (甲基)丙烯酸异丙酯, (甲基)丙烯酸丁酯, (甲基)丙烯酸异丁酯, (甲基)丙烯酸己酯, (甲基)丙烯酸异辛酯, (甲基)丙烯酸异癸酯, (甲

基)丙烯酸月桂酯, (甲基)丙烯酸硬脂酯, (甲基)丙烯酸苯氧基乙酯, (甲基)丙烯酸甲氧基乙酯, (甲基)丙烯酸苄酯, (甲基)丙烯酸环氧基乙酯, (甲基)丙烯酸 2-乙基己酯, (甲基)丙烯酸环戊酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯, 以及这些单体的混合物。术语“烷基”用来表示直链或支链烷基基团。对于热塑性聚丙烯酸聚合物而言, 为取得适当的 T_g 或其它性能, 可以使用这些单体的混合物。术语“(甲基)丙烯酸酯”用来表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体。

另外合适的可共聚的单烯属不饱和单体包括苯乙烯单体。苯乙烯单体表示: 苯乙烯, 或取代的苯乙烯, 如 C_1-C_6 烷基环-取代的苯乙烯, C_1-C_3 烷基 α -取代的苯乙烯, 或者环或 α -烷基取代的苯乙烯的混合物。优选的可共聚的苯乙烯单体包括: 苯乙烯, 对甲苯乙烯, 邻甲苯乙烯, 对丁基苯乙烯, α -甲基苯乙烯及其混合物。

对于热塑性丙烯酸聚合物而言, 优选的数均分子量(M_n)从 100,000 至 220,000, 优选从 120,000 至 180,000, 最优选的是从 130,000 至 150,000。在本发明中, 由于聚合物的 MFI 不仅要考虑其分子量而且要考虑相对于线性, 支链, 并联等的聚合物的链结构, 因此, 用其熔体流动指数(MFI)来描述丙烯酸聚合物将是更为有利的。本发明的丙烯酸聚合物其 MFI 至少 1.5, 优选从 1.5-30, 更优选从 1.5-3.8, 更为优选从 3.0-3.5, 最优选约 3.4。

优选的是, 热塑性丙烯酸聚合物的 T_g 在 90°C 和 130°C 之间, 更优选在 95°C 和 110°C 之间。

热塑性丙烯酸聚合物优选选自: 由 Cyro 以商品名 ACRYLITE 出售的聚(甲基)丙烯酸酯。

填料

本发明的填料其长径比需要大于 1 和高达 25:1。该填料给得到的聚丙烯酸酯片材提供一系列性能, 所述性能包括但不限于: 特别是在片材厚度范围内, 光散射作用, 着色作用和物理性能的改进。当使用圆形颗粒的填料时(即长径比约为 1), 片材中颗粒所产生的光散射将影响本发明优选实施方案中所希望的透明度。然而, 在不希望透明

度的那些实施方案中，可以使用长径比约为 1 的填料。

填料的用量，以足以给聚丙烯酸酯片材提供所需巴科尔硬度为准。优选的是，填料的用量以总组合物计从 20-60%重量，更优选 35~55%重量，更优选的是从 40-50%重量。当填料含量低于 20%重量时，最终的聚丙烯酸酯片材，其硬度和机加工性均将不足。当填料的含量高于约 60%重量时，最终的聚丙烯酸酯片材往往会又脆又酥。

在优选的实施方案中，重要的是，填料长径比从 1 和高达 25:1，优选从 3:1 至 20:1，更优选的是从 4:1 至 10:1。

在一优选的实施方案中，使用两种填料 1:1 的混合物，其中一种低长径比的填料其长径比约 5:1，另一种高长径比的填料其长径比约 20:1。在挤出过程中，这种长径的混合物将使最终的挤出产品，填料的平均长径比约为 5:1。

本发明的填料，其莫斯硬度优选至少为 2.5，更优选至少从 2.5-7，更为优选从 4-5，最优选约 4.5。

合适的填料包括但不限于：硅灰石，云母，碳酸钙，和二氧化硅；考虑到长径比以及不同来源的颜色范围，最为优选的是硅灰石。在本发明组合物中，可以采用不同颜色的填料，以便在聚合物和填料之间，在填料和一种或多种颜料之间以及在不同聚丙烯酸酯片材批料之间进行颜色匹配。由于硅灰石的折射率接近于丙烯酸聚合物的折射率，因此，硅灰石也是优选的，因此在最终产品中提供了良好的光学性能和作用。

优选的硅灰石包括：Woll 266(得自 American Minerals)，KCL-12F(得自 Nyco)，KCL-15F(得自 Nyco)和 NYAD 325(得自 Nyco)。取决于所制备最终片材中所希望的性能，上述硅灰石可以单独使用或结合使用，其中有或没有表面处理，如硅烷表面处理，其中产品的长径比差将使最终片材的物理性能产生各种改变。例如，与使用 40%NYAD 325 相比，使用 20-25%的 Woll 266 将明显增加制备片材的极限拉伸应力，极限拉伸应变，拉伸韧性，极限挠曲应力，极限挠曲应变和挠曲韧性。

冲击性改善剂

优选的冲击性改善剂是芯-壳颗粒结构,其中芯由具有低于 -10°C 玻璃化转移温度(T_g)的橡胶聚合材料和具有至少 50°C T_g 的热塑性第二相组成;其中热塑性第二相分布并粘结至橡胶芯的表面上。这些改善剂通常用于聚氯乙烯(PVC)聚合物组合物中。用于本发明冲击性改善剂颗粒的芯的优选的材料包含:丙烯酸丁酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸乙基己酯,丁二烯或二甲基硅氧烷的均聚物或共聚物,及其混合物。用于热塑性壳的优选的材料主要包含聚(甲基丙烯酸甲酯)。最为优选的冲击性改善剂是:具有聚(二甲基硅氧烷)芯和聚(甲基丙烯酸甲酯)壳的那些芯-壳改善剂。

通常,在丙烯酸聚合物中使用冲击性改善剂已知可提供抗冲击性,这可通过在破坏时的断裂能,断裂负载以及冲击速度测量。韧性是直至严重损坏的聚合物组合物总体机械性能的反映并与冲击破坏有关。通过对特定聚合物组合物应力/应变曲线下完整面积的测量而测量韧性。然而,当常规冲击性改善剂用于丙烯酸聚合物中时,通常的结果是:尽管改善了抗冲击性,但将发现载荷下挠曲温度(DTUL)将惊人地下降。然而,本发明首次在丙烯酸聚合物中使用上述的芯-壳型冲击性改善剂。所得到的丙烯酸聚合物不仅改善了抗冲击性,而且DTUL几乎没有或没有改变,甚至在高负载量冲击性改善剂时也是如此。

在本发明中,术语“芯-壳”不仅用来表示其中芯完全被壳包围颗粒,而且还表示“结构多相复合体”冲击性改善剂。术语“结构多相复合体”用来表示橡胶多相颗粒,其特征在于:它们由较低玻璃化转移温度(T_g)橡胶芯和较高 T_g 的热塑性第二相组成,其中热塑性第二相分布并粘结至呈不连续区域材料形式的橡胶芯的表面上。已知结构多相复合体具有呈“点”,“片”,“多-叶”,“花生”-状,“橡子”-状,“悬钩子”-状或任何其它形式的不连续区域(壳)。在过去10年中,已在许多出版物中披露了具有上述结构的芯-壳材料,所述出版物例如US5,270,397,US5,306,777,US4,513,118和US5,447,989以及其中的参考文献,在此将这些参考文献引入作为参考。冲击性改善剂颗粒的壳给冲击性改善剂颗粒与热塑性丙烯酸聚合物提供相容性,而

芯提供冲击强度。

冲击性改善剂在本发明聚丙烯酸酯片材组合物中的含量:以足以使片材的抗冲击性和韧性最大化,而对巴科尔硬度的影响最小化为准。冲击性改善剂浓度的增加将导致:当与未改性基层相比时,(i)巴科尔硬度,拉伸模量和破坏应力的下降,(ii)破坏应变和韧性的增加。以热塑性丙烯酸聚合物的量计,优选的是,冲击性改善剂的含量从约0.1-10%重量,更优选从约1-约6%重量,最优选从约2-约3%重量。当冲击性改善剂的含量低于约0.1%重量时,最终的片材将具有不足的韧性和抗冲击性,甚至巴科尔硬度也将受到严重影响。当冲击性改善剂的含量高于10%重量时,聚丙烯酸酯片材将损失巴科尔硬度,其中韧性几乎没有另外明显的改进。

结合负载量,在选择冲击性改善剂时的另一个重量的因素是粒径。优选的是,冲击性改善剂的粒径从0.1-1微米,更优选在0.2和0.6微米之间。

合适的、市售芯-壳冲击性改善剂包括但不限于:得自 Kaneka Texas 公司的 FM10 和 FM20;得自 Elf Atochem 的 METABLEND S-2001;得自 Rohm and Haas 的 KM334 和得自通用电器公司的 BLENDEX 980。

另外合适的冲击性改善剂包括:热塑性弹性体(TPE),包括热塑性聚氨酯弹性体(TPU),如得自 Bayer 的 DESMOPAN;得自壳牌公司的苯乙烯-丁二烯 TPU,商品名为 KRATON;得自壳牌公司的苯乙烯聚烯烃 TPU,商品名为 DRATON G 或 ELEXAR。TPU 冲击性改善剂可以单独使用或结合使用;TPU 冲击性改善剂与芯-壳改善剂的混合物也是可能的。

颜料

有机颜料或无机颜料或两者均可用于本发明。合适的颜料包括但不限于:无机颜料,如二氧化钛,碱式碳酸铅白,碱式硫酸铅白,碱式硅酸铅白,二碱式亚磷酸铅,含铅氧化锌,氧化镉,或硫化锌,和有机颜料,如苯并咪唑酮颜料,酞菁颜料,喹吖啶酮颜料,二噁嗪颜料,异吲哚啉酮颜料,双偶氮颜料,吡唑啉酮颜料,乙酰乙酰芳胺颜料和联茴香胺颜料,其中优选的是无机颜料,而最优选的是二氧化钛。

本发明的热塑性聚丙烯酸酯片材可以是半透明的或不透明的。当聚丙烯酸酯片材是半透明的时，优选的是，与下面所述的合适的不透明面层结合，或者与不透明粘合剂结合使用，以便将聚丙烯酸酯片材粘结至被覆盖的表面上。如果不使用不透明粘合剂或不透明面层，那么，重要的是，要特别小心地避免由于通过半透明聚丙烯酸酯片材使表面暴露所造成的、被覆盖表面不均匀的着色。当单独使用时，聚丙烯酸酯片材也可以是不透明的。在这样的实施方案中，颜料的含量以多于 90%黑色光透射通过聚丙烯酸酯片材为准，因此，使片材基本上是不透明的。

在最优选的实施方案中，聚丙烯酸酯片材是半透明的。根据测量光学密度的 US4,085,246 中列出的步骤，通过本领域普通技术人员已知的方法，可容易地测量半透明性和不透明性，在此，该专利的相关部分作为参考。

添加剂

辅助的添加剂包括但不限于阻燃剂，如阻燃聚合物（例如，聚氯乙烯，聚偏二氯乙烯），阻燃单体（例如，双-(b-氯乙基)乙烯基磷酸盐)和无机化学剂如磷酸锌；加工助剂；稳定剂；抗氧剂；抗菌剂；脱模剂；染料；和装饰作用的颗粒料。

合适的所述添加剂可从市场上得到；它们包括但不限于：得自 Albright Wilson, 商品名为 ANTIBLAZE 的阻燃剂；得自 Amerbrom 的 FR 阻燃剂；得自 Anzon America, 商品名为 AZ 12, AZ 14, AZ 15 和 TruTint 的三氧化锑；得自 Ethyl 公司的 SAYTEX 阻燃剂；得自 Ferro 的 PYRO-CHEK 阻燃剂；得自 M&T Chemicals 的 SAN-70/30, EVA-80/20, THERMOGUARD 212, THERMOGUARD 213, THERMOGUARD 215, THERMOGUARD 240；得自 McGean-Rohco 的 FYREBLOC ANTIMONY OXIDE H, FYREBLOC ANTIMONY OXIDE L, FYREBLOC ANTIMONY OXIDE MH, FYREBLOC S GRADES；得自 Nyacol Products, 商品名为 A1510LP, A1530, A1550, AP50, APE1545, APVC45, A1582, A-1540N, N24, ADP480, ADP494。

合适的颗粒料包括但不限于：天然或合成的半透明和透明颗粒，

如玛瑙, 雪花石膏, 钠长石, 方解石, chalcedone, 燧石, 长石, 燧石石英, 玻璃, 孔雀石, 大理石, 云母, 黑曜石, 蛋白石, 岩石膏, 砂, 硅石, 石灰华和适度填充或未填充的、着色或染色的、不溶性的或交联的聚合物片, 如 ABS 树脂纤维素酯, 纤维素醚, 环氧树脂, 聚乙烯, 蜜胺树脂, 酚醛树脂, 聚缩醛, 聚丙烯酸酯, 聚二烯, 聚酯, 聚苯乙烯, 脲/甲醛树脂, 聚脲, 聚氨酯, 聚氯乙烯等。

合适的加工助剂包括但不限于: 得自 Caschemr, 商品名为 LUBRICIN, PARACIN CALCIUM RICINOLEATE 的材料;得自 M&T Chemicals 的 METABLEN P 系列;得自 Rohm and Haas 的 ACRYLOID K 系列, 如 K-120N, K120-N-D, K125, K147, K175, KM-318F, KM-323B, KM-330, KM-334, KM-608A, KM-611, KM-641, KM-653, KF-710, 以及商品名为 PARALOID BTA 系列的那些材料。

合适的稳定剂包括但不限于: 紫外光 (UV) 稳定剂, 如得自 American Cyanamid, 商品名为 CYASORB UV 系列的市售的位阻胺或二苯酮; 得自 American Cyanamid, 商品名为 CYASTAB 系列的热稳定剂, 碳酸铅, 磷酸铅或对苯二甲酸铅盐;得自 Argus Chemical, 商品名为 MARK VINYL STQBILIZERS 系列的那些材料。

合适的抗菌剂 (杀菌剂 / 杀真菌剂) 包括但不限于: 得自 Ferro 的 MICRO-CHEK 抗菌剂;得自 Interstab Chemical 的 INTERCIDE 抗菌剂;得自 Thor Chemicals 的 THOR PMDDS, PMA 100 或 THORCAT PMA6/DPG 抗菌剂;和得自 R. T. Vanderbilt 的 VANIDE 杀菌剂/杀真菌剂。

合适的抗氧剂包括但不限于: 得自 American Cyanamid, 商品名为 CYANOX 系列的物质;得自 American Hoechst 的 HOSTANOX 系列;得自 Borg-Warner 的 ULTRANOX 系列;得自 Ciba-Geigy 的 IRGANOX 系列;所有这些物质均为位阻酚。

合适的脱模剂包括但不限于:得自 Axel Plastics, 商品名为 MOLD WIZ 系列的物质;得自 Central Soya 的 CENTROPHIL;得自 RAM 的 MOLGARD, PLASTILEASE, BULK SILICONE;上述物质为无机蜡或硅酮组合物。

合适的染料包括但不限于：偶氮染料，重氮染料，吡唑啉酮染料，喹啉染料，喹啉酮染料，蒽醌染料和苯胺黑染料。

另外，如果需要的话，本发明的热塑性聚丙烯酸酯片材还可以包含填充的结晶热塑性树脂片，如 US5, 457, 152 中所述的树脂片，在此引入该专利的相应部分作为参考。

B. 层压材料

在优选的实施方案中，提供了一种包含半透明层和不透明层的层压材料。本实施方案的半透明层由上述热塑性聚丙烯酸酯片材组合物组成。这两层的相对厚度可以改变，以致使，半透明层比不透明层更厚，两层的厚度相同，或不透明层比半透明层更厚。由于在最佳实施方案中，不透明层粘结至基材表面上并且在使用期间是看不见的，因此，从经济的角度考虑，优选的是，不透明层比半透明层更薄。在该优选实施方案中，按照常规共挤出术语，半透明层被称为“基层”，而不透明层被称为“面层”。然而，既不应将本发明说明中使用的这些术语限制在只包含制备本发明层压材料的特定方法中，也不应将该术语限制于只包含各层的相应厚度。下面的说明将描述作为“面层”不透明层和作为“基层”的半透明层。所述面层包含热塑性树脂，其中分散有：以面层总组分计从 5-25%重量的填料，含量足以使面层不透明的颜料(通过上述的光学密度测量)，玻璃纤维和可有可无的一种或多种常规的添加剂。

可通过多种方法将基层和面层连接，如通过对加压接触的各层进行加热，通过使用合适的粘合剂或通过使基层和面层共挤出。当使用共挤出方法时，基层和面层彼此应当是相容的或可混溶的，以致使在不使用另外的粘合剂粘结层的情况下提供两层之间很强的界面粘结作用。术语“相容的”用来表示在组成聚合物之间良好的界面粘结作用，而术语“可混溶性”用来表示单相特性。这些术语对于本领域普通技术人员来说是已知的，并且是专题论文“聚合物-聚合物的混溶性”(Olabisi 等人, Academic Press, NY, 1979)的主题。

优选的是，通过在聚合物加工工业中通常称为共挤出的层压多相

流而形成层压材料。根据本发明，提供其中组合不同层的常规平片成型模头。因此，基层包含：共挤出热塑性聚丙烯酸酯聚合物，其中分散有无机填料和冲击性改善剂，以及可有可无的颜料和/或一种或多种常规的添加剂；面层包含：其中分散有填料，颜料和玻璃纤维的共挤出热塑性树脂。

在本发明中，层压材料优选通过共挤出法形成。因此，在如上所述的用于将挤出热塑性聚丙烯酸酯片材形成用于基层和面层之一的粒状母料的挤出机中，使基层和面层的配料进行混合。然后，使这两层的组合物通过独立的挤出机，调节各挤出机的温度，以便维持相同的熔体流动粘度。优选使用标准的料流分配器和挤片模头生产层压材料。

根据本发明，层压材料的优选厚度在 10 和 70 密耳之间，更优选在 25 和 60 密耳之间。

在本发明的层压材料中，重要的是，仔细地对基层和面层进行选择，尤其是根据它们的热膨胀系数来进行选择。优选的是，各层的热膨胀系数之间的差别不应大于 25%，更优选不大于 10%，以避免在热应力下各层不同的膨胀。由于其中产生的内应力所致，所述不同的膨胀可能会引起层压产品的卷曲和扭曲。

a. 基层

本发明层压材料的基层包含：上述的热塑性丙烯酸聚合物片材。

b. 面层

面层由其中分散有填料，颜料和玻璃纤维的热塑性树脂组成。

热塑性树脂

根据本发明，热塑性树脂优选与基层的热塑性聚丙烯酸酯聚合物相容或混溶。合适的热塑性树脂包括但不限于：热塑性丙烯酸聚合物，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)，聚氯乙烯 (PVC)，丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯 (ASA)，苯乙烯-丙烯腈 (SAN) 和聚碳酸酯 (PC)。合适的市售热塑性树脂的例子包括但不限于：ACRYLITE 聚合物(得自 Cyro) 和 CYCOLAC 聚合物(得自 GE)。此外，面层的热塑性丙烯酸聚合物可

与基层的热塑性丙烯酸聚合物相同或不同，只要能满足混溶性或相容性要求就行。

填料

用于本发明面层的优选的填料选自：上述用于基层的填料。面层中填料的含量以面层总组分计至多 25%。然而，在面层和基层中无需采用相同的填料。在面层中，硅灰石也是优选的填料。使用硅灰石将提供更为挺硬的面层。另外，尽管也可以使用没有填料的面层，但填料优选的含量从 5-25%。

颜料

优选的颜料是上面基层所述的那些颜料。然而，用于面层中颜料的优选含量以足以赋予面层以不透明性为准。术语“不透明性”如上所述。例如，当将二氧化钛用作颜料时，5%的颜料含量足以使面层不透明。然而，实际颜料含量可根据所选颜料而改变，并且本领域普通技术人员将很容易确定。

玻璃纤维

根据本发明，可以采用玻璃纤维。优选的玻璃纤维包括：长度至多 1/8 英寸，优选至多 1/16 英寸的磨碎的、硅烷处理过的或另外上浆的玻璃纤维。合适的玻璃纤维可利用市售的任何一种玻璃纤维如 E 型，S 型和 C 型玻璃纤维而获得。

常规的添加剂

作为上面所述的热塑性聚丙烯酸酯片材，本发明的面层可包含其它常规的添加剂和加工助剂，它们包括但不局限于：阻燃剂，如阻燃聚合物（例如聚氯乙烯，聚偏二氯乙烯）；阻燃单体（例如双-(b-氯乙基)乙烯基磷酸酯)和无机化学剂如磷酸锌；加工助剂；稳定剂；抗氧剂；抗菌剂；冲击性改善剂；脱模剂；染料；以及用于装饰效果的颗粒料。

当将本发明的热塑性聚丙烯酸酯片材或层压材料粘结至被覆盖的基材上时，优选的是，通过粗糙化使片材或层压材料的表面积增加，以便改善片材或层压材料与基材之间的粘结作用。可用许多不同的方法

进行所述的粗糙化，其中优选的是砂磨和压花。当通过压花进行粗糙化时，优选的是在进行挤出的同时，对片材或层压材料进行压花，前提条件是，在挤出模头和压花辊之间有一段足够的时间，以便使片材或层压材料能充分冷却，从而保留压花图案。然而，也可以通过对产品进行再加热，并在足以赋予并保留压花图案的温度下进行压花，而对片材或层压材料进行压花。对于在挤出和冷却过程中或在形成片材和层压材料之后，对所述片材和层压材料进行压花的合适参数的确定，在本领域普通技术人员知识的范围内。优选的基材包括：木基产品，如木屑板，纤维板或胶合板；聚合材料，如热固性树脂或热塑性树脂；以及金属。

当将本发明的热塑性聚丙烯酸酯片材或层压材料粘结至基材上时，可以使用任何常规的粘合剂，只要它们适合于将面层聚合物粘结至所选基材上。粘结丙烯酸面层至木屑板基材上的最优选的粘合剂是乙烯-乙酸乙烯(EVA)水基乳液。例如，由 Wilsonart International 制备的 Lokweld 3000(LW3000)是适合于这种用途的 EVA 基产品。为使基材取得破损型粘结强度，可以用一种或多种水可分散的氨基甲酸乙酯添加剂如 Dispercoll U54 和 Desmodru DA 对 EVA 乳液进行改性。这些材料是由 Bayer 公司生产的，并且以相当于 2%重量和 0.1%重量的 LW3000 使用。通过添加某些少量的一种或多种高沸点、非挥发性溶剂如甲基·丙基酮（其用量为 LW3000 的 5%重量），可以进一步改善粘结作用。尽管可以使用其它的 EVA 水基乳液，水可分散氨基甲酸乙酯添加剂和溶剂，但它们没有如上所述的混合物那样有效。EVA 水基乳液，水可分散氨基甲酸乙酯添加剂和高沸点非挥发性溶剂可以利用常规的方法以任意的次序进行混合。可以将粘合剂喷至基材上或利用涂胶机进行辊涂。通过对组件进行夹辊辊压或冷压，可获得强粘结。

通过参考某些具体的实施例，能进一步地理解本发明的一般性描述，在此，除非另有说明，所述实施例只是用来阐明本发明，并不意味着对本发明进行限定。

实施例 1:热塑性聚丙烯酸酯片材的制备:

通过使用 Berstorff ZE25, 全啮合同向旋转双螺杆挤出机而制备本发明的热塑性聚丙烯酸酯片材。该挤出机的 L/D 为 33。手动设置模口间隙, 以生产厚度约 45 密耳的片材。利用定容喂料器, 在进料喉处, 计量聚丙烯酸酯粒料 (得自 Cyro 的 Acrylite S10) 和 5% 的冲击性改善剂 (得自 Elf Atochem 的 Metablend S2001), 并补充加料 40% 的硅灰石 (得自 Nyco Industries 的 Nyad 325) 至双螺杆侧压柱塞式注压机中。在试运行之前手动校正这些喂料器。在模头之前, 使熔体进行真空排气。引出设备是简单的三辊式堆片机, 其中辊温保持在约 110℃。对于所有加热区的加工温度均设置在 250℃。各种测量表明: 在聚丙烯酸酯挤出推荐的加工范围的上限时, 熔体温度可能在 260-270℃ 的范围内。

所得到的聚丙烯酸酯片材的巴科尔硬度为 50, 在 264psi 的载荷挠曲温度 (DTUL) 为 97℃。根据 ASTM D638 测量的拉伸性能表明: 破坏应力为 6000psi, 破坏应变为 1.4%, 模量为 0.84msi, 韧性为 55psi。破坏冲击速度为 4.0 英尺/秒, 表面开始出现裂缝的载荷为 550 英尺-磅, 表面开始出现裂缝的能量为 1.3 英尺-磅。

实施例 2: 层压板的制备以及与相同厚度固体贴面的贴面板的对比

概述于表 1 中的数据对本发明固体贴面的层压板 (SSL) 和常规固体贴面的贴面板 (SSV) 的物理和机械性能提供了对比。

利用得自 GOEX (Janesville, WI) 的片材生产线, 通过共挤出法生产层压的基层和面层结构 (SSL)。根据复合粒料生产基层, 所述复合粒料由 PMMA (Cyro Acrylite S10, 57%wt), 硅灰石 (Nyco Nyad 325, 40%wt) 和 Metablend S2001 (Elf Atochem, 3%wt) 组成。根据 PMMA (Cyro Acrylite S10, 75%wt), 二氧化钛 (5%wt), 磨碎的纤维 (Owens Corning, 5%wt) 和硅灰石 (Nyco Nyad 325, 15%wt) 生产面层。利用单螺杆挤出机, 通过特定设计用于共挤出的供料头, 将预混粒料转换成层压片材 (SSL)。由于在该方法中涉及另外的混合步骤, 因此, 在实施例 1 的热塑性聚丙烯酸酯片材和实施例 2 层压 SSL 片材机械性能之间的直接对比, 必须谨慎进行。

通过对常规固体贴面的贴面板(SSV)产品砂磨至 60 密耳的厚度而制备试样 3,所述厚度与 SSL 结构的厚度相同。常规 SSV 不同于本发明层压板的各层,其中,通过对包含作为填料的高载荷量的三水合氧化铝的交联 PMMA 进行铸塑而制备 SSV。试样 4 是对市售 0.125 英寸(125 密耳)厚度产品进行砂磨之前的 SSV 产品。SSV 产品可从市场得到,并且是由 Aristech 公司给 Wilsonart 公司生产的。

与试样 4 相比,试样 3 观察到的拉伸强度和挠曲韧性的惊人增加表明:将 SSV 砂磨至 0.045 英寸将增加片材的柔韧性并产生明显地比市售 SSV 更柔软(巴科尔硬度为 53 比 59)的更为韧性的材料。然而,通过落球抗冲击性的下降所示出的抗冲击性的严重下降(67 比大于 150)与该结果不一致。预 Dynatup 试验表明:在 544 磅载荷,速度为 5.5 英尺/秒时,试样 3 表面开始出现裂缝所需的能量为 1.3 英尺-磅。假定这两种材料具有相同的抗冲击性能,这些值与本发明 SSL 产品所观察到的值更为一致。

当与固体贴面的基层相比时,SSL 的拉伸和挠曲性能的增加,可以假定是,存在面层增强了最终片材的整体机械性能。尽管本发明不想被作用机理的任何理论束服,但据信,用于观察的基本原理可以归结为更好的混合以及层压片材中填料整体重量份数的减少。然而,这些因素的组合将产生一固体贴面的层压片材,当与砂磨 SSV(试样 3)相比时,其具有优异的物理和机械性能。该结论基于试样 3 观察到的拉伸强度和挠曲韧性 2 倍的增加以及破坏拉伸强度和挠曲应变的增加。SSL 改善的加工性可直接对这些性能作出贡献。

表 1

固体贴面的层压板 (SSL) 和背侧砂磨的固体贴面的贴面板 (SSV) 之间物理和机械性能的对比

测试	试样 1: 固体贴面的层压材料 (SSL)	试样 2: 固体贴面的贴面板 (SSV)	试样 3: 固体贴面的贴面板 (SSV)
片材特性	固体基层 50 密耳, 面层 10 密耳	SSV 背侧砂磨至 45 密耳	市售产品 @125 密耳
巴科尔硬度	54	53	55
DTUL@264psi (C)	92	89	92
拉伸强度 (ASTM D638)			
屈服应力 @ (psi)	6400	4000	4000
屈服应变 @ (%)	2.4	3.1	1.3
模量 (msi)	0.9	1.2	1.15
韧性 (psi)	123	107	61
挠曲 (ASTM D790)			
屈服应力 @ (psi)	10,650	9500	8600
屈服应变 @ (%)	2.2	2.6	1.6
模量 (msi)	0.67	0.7	1.0
韧性 (psi)	12.79	18	11
落球冲击 (英寸)	78	67	208

很明显的是,根据上述教导,对本发明进行另外的改进和变更是可能的。因而,应理解的是,除在此具体描述的以外,本发明可以在所附权利要求的范围内实施。