

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480009529.4

[51] Int. Cl.

B32B 7/12 (2006.01)
C09J 153/02 (2006.01)

[43] 公开日 2006年5月10日

[11] 公开号 CN 1771123A

[22] 申请日 2004.2.12

[21] 申请号 200480009529.4

[30] 优先权

[32] 2003.2.21 [33] US [31] 10/371,755

[32] 2003.12.16 [33] US [31] 10/737,944

[86] 国际申请 PCT/US2004/004178 2004.2.12

[87] 国际公布 WO2004/085102 英 2004.10.7

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.9

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 王 华

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书9页 说明书29页

[54] 发明名称

耐气候性多层制品及其制法

[57] 摘要

披露了一种耐气候性多层制品，该制品包括：

(i) 含嵌段共聚酯碳酸酯的涂层，该共聚物含有源于至少一种1,3-二羟基苯与至少一种芳族二羧酸的结构单元，(ii) 第二层，其含有包括碳酸酯结构单元的聚合物，(iii) 粘性衔接层，该层含有一种共聚物，其带有源于至少一种链烯基芳族化合物与至少一种共轭二烯的结构单元，和(iv) 基层层，其中该涂层邻接该第二层，而该粘性衔接层邻接该第二层和该基层层。还揭示了一种制造该多层制品方法。

- 1.一种多层制品，其含有(i)含嵌段共聚酯碳酸酯的涂层，该共聚酯碳酸酯含有源于至少一种 1,3-二羟基苯与至少一种芳族二羧酸的结构单元，(ii) 5 第二层，其含有包括碳酸酯结构单元的聚合物，(iii)粘性衔接层，其含有结构单元源于至少一种链烯基芳族化合物与至少一种共轭二烯的共聚物，和(iv)基底层，其中该涂层邻接该第二层，而该粘性衔接层邻接该第二层和该基底层。
2. 权利要求 1 的制品，其中该涂层含有选自未取代间苯二酚、2-甲基 10 间苯二酚及其混合物的至少一种 1,3-二羟基苯。
3. 权利要求 2 的制品，其中 1,3-二羟基苯是未取代的间苯二酚。
4. 权利要求 1 的制品，其中该芳族二羧酸选自间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸及其混合物。
5. 权利要求 4 的制品，其中该芳族二羧酸是间苯二甲酸和对苯二甲酸 15 的混合物。
6. 权利要求 5 的制品，其中源于间苯二甲酸的结构单元和源于对苯二甲酸的结构单元的比为约 0.25-4.0:1。
7. 权利要求 5 的制品，其中源于间苯二甲酸的结构单元和源于对苯二甲酸的结构单元的比为约 0.40-2.5:1。
8. 权利要求 1 的制品，其中该共聚酯碳酸酯含有约 10%至约 99 重量% 20 的芳基化物嵌段。
9. 权利要求 1 的制品，其中该共聚酯碳酸酯含有约 60%至约 98%重量%的芳基化物嵌段。
10. 权利要求 1 的制品，其中该共聚酯碳酸酯中的碳酸酯部分含有源于 25 双酚 A 的结构单元。
11. 权利要求 1 的制品，其中第二层含有双酚 A 聚碳酸酯。
12. 权利要求 1 的制品，其中该第二层进一步包括选自染料、颜料、金属薄片和玻璃薄片的至少一种着色剂。
13. 权利要求 1 的制品，其中该粘性衔接层共聚物含有源于苯乙烯和丁 30 二烯的结构单元。
14. 权利要求 13 的制品，其中该粘性衔接层的共聚物含有已经氢化的

结构单元。

15. 权利要求 1 的制品, 其中该粘性衔接层的共聚物含有源于苯乙烯和异戊二烯的结构单元。

5 16. 权利要求 15 的制品, 其中该衔接层的共聚物含有至少约 50% 的异戊二烯键合作为 1,2 或 3,4 键合。

17. 权利要求 15 的制品, 其中该衔接层的共聚物含有大于约 10% 且不到约 30% 的源于苯乙烯的单元。

18. 权利要求 15 的制品, 其中该粘性衔接层的共聚物含有已经氢化的结构单元。

10 19. 权利要求 1 的制品, 其中该衔接层含有选自聚苯乙烯-b-聚(苯乙烯-丁二烯)-b-聚苯乙烯(S-S/B-S)嵌段共聚物、氢化的聚苯乙烯-b-聚(异戊二烯)-b-聚苯乙烯(S-I-S)嵌段共聚物、S-S/B-S 嵌段共聚物与聚碳酸酯的共混物和氢化 S-I-S 嵌段共聚物与聚碳酸酯的共混物中的至少一员。

15 20. 权利要求 1 的制品, 其中该粘性衔接层含有已经用至少一种极性官能化试剂改性的至少一种共聚物, 该试剂选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、富马酸、苹果酸以及马来酸和富马酸与一元醇形成的单酯。

21. 权利要求 20 的制品, 其中该粘性衔接层含有用马来酸酐改性的聚苯乙烯-b-聚(乙烯-丁烯)-b-聚苯乙烯共聚物。

20 22. 权利要求 1 的制品, 其中该多层制品显示出至少 700 牛顿/米的 90 度剥离力。

23. 权利要求 22 的制品, 其中该多层制品显示出至少 1700 牛顿/米的 90 度剥离力。

25 24. 权利要求 1 的制品, 其中该基层层含有选自热塑性树脂、热固性树脂、金属、陶瓷、玻璃和纤维素材料的至少一种材料。

25 25. 权利要求 24 的制品, 其中该基层层含有至少一种热塑性树脂, 该热塑性树脂选自缩合聚合物、聚碳酸酯、芳族聚碳酸酯、双酚 A 聚碳酸酯、聚缩醛、聚亚芳基醚(polyarylene ether)、聚苯醚、聚亚芳基硫化物、聚亚苯基硫化物、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚芳醚酮、
30 聚醚醚酮、聚醚酮酮、聚酰胺、共聚酰胺、聚酯、液晶聚酯、聚醚酯、聚醚酰胺、聚酰胺酯、聚酯碳酸酯、聚(二羧酸亚烷基酯)、聚(对苯二甲酸乙

二酯)、聚(对苯二甲酸 1,4-丁二酯)、聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)、聚(苯二甲酸乙二酯)、聚(苯二甲酸丁二酯)、聚(对苯二甲酸环己烷二甲醇酯)、聚(环己烷二甲醇-共聚-亚乙基对苯二甲酸酯)、聚(1,4-环己烷二甲基-1,4-环己烷二羧酸酯)、多芳基化合物,含有源于双酚 A、对苯二甲酸和间苯二甲酸的结构单元的多芳基化合物; 加成聚合物、均聚和共聚的脂族烯烃和官能化的烯烃聚合物, 聚乙烯、聚丙烯、热塑性的聚烯烃、乙烯-丙烯共聚物、聚(氯乙烯)、聚(氯乙烯-偏二氯乙烯)共聚物、聚(氟乙烯)、聚(偏二氟乙烯)、聚(醋酸乙烯酯)、聚(乙烯醇)、聚(乙烯醇缩丁醛)、聚(丙烯腈), 丙烯酸类聚合物, 聚(甲基)丙烯酰胺, 聚(甲基)丙烯酸烷基酯, 烯基芳族化合物的聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物, 聚苯乙烯、间同立构的聚苯乙烯; 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS)和丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)共聚物, 以及它们的共混物。

26. 权利要求 1 的制品, 其中各层的厚度是: 涂层约 2 -2500 微米; 第二层约 2-2500 微米和粘性衔接层约 8-2500 微米。

27. 权利要求 1 的制品, 其为 OVAD 器件、飞行器、汽车、卡车、军用车辆、军用汽车、军用飞行器、军用水上交通工具、小型摩托车、摩托车的内或外组件, 包括面板、四开板、车门下围板、竖直面板、水平面板、装饰物、柱、立柱、防护板、门、活动车顶、行李箱盖、罩、机罩、顶盖、缓冲器、仪表板、栅栏、镜罩、柱镶饰、外罩、主体侧铸件、车轮罩、毂盖、门拉手、汽车偏导器、窗架、前灯座圈、车头灯、尾灯、尾灯罩、尾灯座圈、牌照框、行李架或踏脚板; 用于室外机动车和装置的套、罩、板或部件、电子装置或电信装置的包层、室外用家具、飞行器组件, 船或海上设备外部或内部组件, 包括边饰、封装、罩; 外装电动机罩、测深计罩、小型水运工具、水艇、池、温泉、热槽、阶梯、阶梯覆盖物; 建筑物和建筑应用, 例如上釉、屋顶、窗、地板、装饰窗、家具或处理; 用于相片、画、招贴画或陈列物品的处理的玻璃罩; 光学透镜、镜片、校正镜片、可植入的镜片; 墙面板或门; 柜台面; 有防护的图像; 户外的和户内的标牌; 用于自动取款机(ATM)的壳、罩、面板或部件; 用于草坪或花园用拖拉机、割草机或工具(包括草坪和花园用具)的机壳、外罩、面板或部件; 窗饰或门饰; 运动器具或玩具的零件; 摩托雪橇的机壳、罩、面板或部件; 娱乐车面板或部件; 运动场设备的零件; 鞋带; 由塑料-木料组合制备的物品; 高尔夫球场标示物; 实用坑盖、计算机罩; 台式计算机罩; 手提计算机罩;

膝上计算机罩；掌上计算机罩；监视器罩；打印机罩；键盘；传真机罩；复印机罩；电话机罩；电话遮光板；移动电话机罩；无线电发射器罩；无线电接收器罩；灯具；照明设备；反射器；网络接口装置外罩；变压器罩；空调器罩；公共运输设备的外包材料或座位；火车、地铁或公共汽车的外包材料或座位；量器罩；天线罩；卫星天线的外包材料；包覆的头盔或个人保护设备；涂覆的合成和天然织物；涂覆的胶片或影印物；涂覆的印刷品；涂覆的染色制品；涂覆的荧光制品；或涂覆泡沫制品。

28. 一种多层制品，其包括(i)含有嵌段共聚酯碳酸酯的涂层，该共聚酯碳酸酯含有源于未取代间苯二酚、间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物及双酚 A 的结构单元，(ii)第二层，其含有双酚 A 聚碳酸酯，非必要地包括至少一种着色剂，(iii)粘性衔接层，该层选自马来酸酐改性的聚苯乙烯-b-聚(乙烯-丁烯)-b-聚苯乙烯共聚物、聚苯乙烯-b-聚(苯乙烯-丁二烯)-b-聚苯乙烯共聚物和氢化的聚苯乙烯-b-聚(异戊二烯)-b-聚苯乙烯共聚物，和(iv)基底层，其选自热塑性树脂、热固性树脂、金属、陶瓷、玻璃和纤维素材料；其中该涂层与第二层邻接，而该粘性衔接层与该第二层和该基底层邻接；并且其中该多层制品显示出的 90 度剥离力至少为 700 牛顿/米。

29. 一种多层制品，其包括(i)含有嵌段共聚酯碳酸酯的涂层，该共聚酯碳酸酯含有源于未取代间苯二酚、间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物及双酚 A 的结构单元，(ii)第二层，其含有双酚 A 聚碳酸酯，非必要地包括至少一种着色剂，(iii)粘性衔接层，该层选自马来酸酐改性的聚苯乙烯-b-聚(乙烯-丁烯)-b-聚苯乙烯共聚物、聚苯乙烯-b-聚(苯乙烯-丁二烯)-b-聚苯乙烯共聚物和氢化的聚苯乙烯-b-聚(异戊二烯)-b-聚苯乙烯共聚物，和(iv)基底层，其选自固化的、部分固化的和未固化的热固性树脂。

30. 权利要求 29 的制品，其中该热固性树脂是固化的或至少部分固化的。

31. 权利要求 29 的制品，其中该热固性树脂是未固化的。

32. 权利要求 29 的制品，其中该多层制品在热固性树脂基底固化后显示出的 90 度剥离力为至少 700 牛顿/米。

33. 一种膜组合体，其包括(i)含有嵌段共聚酯碳酸酯的涂层，该共聚酯碳酸酯含有源自至少一种 1,3-二羟基苯与至少一种芳族二羧酸的结构单元，(ii)第二层，其含有包括碳酸酯结构单元的聚合物，和(iii)粘性衔接层，该层

含有其结构单元源自至少一种烯基芳族化合物与至少一种共轭二烯的共聚物。

34. 一种膜组合体，其包括(i)含有嵌段共聚酯碳酸酯的涂层，该共聚酯碳酸酯含有源于未取代间苯二酚、间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物及双酚 A 的结构单元，(ii)第二层，其含有双酚 A 聚碳酸酯，非必要地包括至少一种着色剂，(iii)粘性衔接层，该层选自马来酸酐改性的聚苯乙烯-b-聚(乙烯-丁烯)-b-聚苯乙烯共聚物、聚苯乙烯-b-聚(苯乙烯-丁二烯)-b-聚苯乙烯共聚物和氢化的聚苯乙烯-b-聚(异戊二烯)-b-聚苯乙烯共聚物。

35. 一种制造多层制品的方法，该多层制品包括(i)含嵌段共聚酯碳酸酯的涂层，该共聚酯碳酸酯含有源于至少一种 1,3-二羟基苯与至少一种芳族二羧酸的结构单元，(ii)第二层，其含有包括碳酸酯结构单元的聚合物，(iii)粘性衔接层，其含有结构单元源于至少一种链烯基芳族化合物与至少一种共轭二烯的共聚物，和(iv)基底层，其中该涂层邻接该第二层，而该粘性衔接层邻接该第二层和该基底层；

15 该方法包括以下步骤：(a)制备该涂层和第二层的组合体，和(b)邻接该涂覆在基底层上的粘性衔接层形成所述组合体。

36. 权利要求 35 的方法，其中涂层和第二层的组合体是用共挤出或挤出涂布形成的。

37. 权利要求 35 的方法，其中经层压完成所述邻接粘性衔接层的组合体的形成。

38. 权利要求 35 的方法，其中该涂层包括至少一种选自未取代间苯二酚、2-甲基间苯二酚及其混合物的 1,3-二羟基苯。

39. 权利要求 36 的方法，其中该芳族二羧酸选自间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸及其混合物。

25 40. 权利要求 39 的方法，其中该芳族二羧酸是间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物，并且其中源于间苯二甲酸的结构单元和源于对苯二甲酸的结构单元的比为约 0.25-4.0 : 1。

41. 权利要求 39 的方法，其中该芳族二羧酸是间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物，并且其中源于间苯二甲酸的结构单元和源于对苯二甲酸的结构单元的比为约 0.40-2.5 : 1。

42. 权利要求 35 的方法，其中该共聚酯碳酸酯包括约 10%至约 99%重

量的芳基化物嵌段。

43. 权利要求 35 的方法，其中该共聚酯碳酸酯包括约 60%至约 98%重量的芳基化物嵌段。

44. 权利要求 35 的方法，其中该共聚酯碳酸酯的碳酸酯部分包括源于
5 双酚 A 的结构单元。

45. 权利要求 35 的方法，其中该第二层包括双酚 A 聚碳酸酯。

46. 权利要求 35 的方法，其中该第二层进一步含有至少一种着色剂，
该着色剂选自染料、颜料、金属薄片和玻璃薄片。

47. 权利要求 35 的方法，其中该粘性衔接层共聚物含有源于选自苯乙
10 烯及丁二烯二者，和苯乙烯及异戊二烯二者的单体的结构单元。

48. 权利要求 47 的方法，其中该粘性衔接层共聚物含有已氢化的结构
单元。

49. 权利要求 47 的方法，其中该衔接层共聚物含有源于苯乙烯和异戊
二烯的结构单元，其中至少约 50%的异戊二烯键合含有 1,2 或 3,4 键合。

50. 权利要求 47 的方法，其中该衔接层共聚物含有源于苯乙烯和异戊
15 二烯的结构单元，其中大于约 10%并少于约 30%的单元源于苯乙烯。

51. 权利要求 35 的方法，其中该粘性衔接层含有至少一种共聚物，该
共物已经被至少一种极性官能化试剂改性，该试剂选自丙烯酸、甲基丙烯
酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、富马酸、苹果酸和马来酸及
20 富马酸与一元醇形成的单酯。

52. 权利要求 35 的方法，其中该衔接层含有选自以下物质中的至少一
员：聚苯乙烯-b-聚(苯乙烯-丁二烯)-b-聚苯乙烯(S-S/B-S)嵌段共聚物、马来
酸酐改性的聚苯乙烯-b-聚(乙烯-丁烯)-b-聚苯乙烯嵌段共聚物、氢化的聚苯
乙烯-b-聚(异戊二烯)-b-聚苯乙烯(S-I-S)嵌段共聚物、S-S/B-S 嵌段共聚物与
25 聚碳酸酯的共混物、马来酸酐改性的聚苯乙烯-b-聚(乙烯-丁烯)-b-聚苯乙烯
共聚物与聚碳酸酯的共混物、和氢化的 S-I-S 嵌段共聚物与聚碳酸酯的共混
物。

53. 权利要求 35 的方法，其中该多层制品显示出的 90 度剥离力为至少
700 牛顿/米。

54. 权利要求 53 的方法，其中该多层制品显示出的 90 度剥离力为至少
30 1750 牛顿/米。

55. 权利要求 35 的方法, 其中该基层层含有选自热塑性树脂、热固性树脂、金属、陶瓷、玻璃和纤维素材料的至少一种材料。

56. 权利要求 55 的方法, 其中该基层层选自固化、部分固化和未固化的热固性树脂。

5 57. 权利要求 35 的方法, 其中各层的厚度是: 涂层约 2-2500 微米; 第二层约 2-2500 微米和粘性衔接层约 8-2500 微米。

58. 一种制造多层制品的方法, 该多层制品包括(i)含嵌段共聚酯碳酸酯的涂层, 该共聚酯碳酸酯含有源于至少一种 1,3-二羟基苯与至少一种芳族二羧酸的结构单元, (ii)第二层, 其含有包括碳酸酯结构单元的聚合物, (iii) 10 粘性衔接层, 其含有结构单元源于至少一种链烯基芳族化合物与至少一种共轭二烯的共聚物, 和(iv)基层层, 其中该涂层邻接该第二层, 而该粘性衔接层邻接该第二层和该基层层;

该方法包括以下步骤: (a)制备该涂层、第二层和粘性衔接层的组合体, 和(b)将所述组合体形成至基层层。

15 59. 权利要求 58 的方法, 其中该涂层、第二层和粘性衔接层的组合体是用共挤出或挤出涂布形成的。

60. 权利要求 58 的方法, 其中通过层压完成邻接基层层形成所述组合体。

20 61. 权利要求 58 的方法, 其中该涂层包括至少一种选自未取代间苯二酚、2-甲基间苯二酚及其混合物的 1,3-二羟基苯。

62. 权利要求 58 的方法, 其中该芳族二羧酸选自间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸及其混合物。

25 63. 权利要求 62 的方法, 其中该芳族二羧酸是间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物, 其中源于间苯二甲酸的结构单元和源于对苯二甲酸的结构单元的比为约 0.25-4.0:1。

64. 权利要求 62 的方法, 其中该芳族二羧酸是间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物, 其中源于间苯二甲酸的结构单元和源于对苯二甲酸的结构单元的比为约 0.40-2.5:1。

30 65. 权利要求 58 的方法, 其中该共聚酯碳酸酯包括约 10%至约 99%重量的芳基化物嵌段。

66. 权利要求 58 的方法, 其中该共聚酯碳酸酯包括约 60%至约 98%重

量的芳基化物嵌段。

67. 权利要求 58 的方法，其中该共聚酯碳酸酯的碳酸酯部分包括源于双酚 A 的结构单元。

68. 权利要求 58 的方法，其中该第二层包括双酚 A 聚碳酸酯。

5 69. 权利要求 58 的方法，其中该第二层进一步含有至少一种着色剂，该着色剂选自染料、颜料、金属薄片和玻璃薄片。

70. 权利要求 58 的方法，其中该粘性衔接层共聚物含有源于选自苯乙烯及丁二烯二者，和苯乙烯及异戊二烯二者的单体的结构单元。

10 71. 权利要求 70 的方法，其中该粘性衔接层共聚物含有已氢化的结构单元。

72. 权利要求 70 的方法，其中该衔接层共聚物含有源于苯乙烯和异戊二烯的结构单元，其中至少约 50% 的异戊二烯键合含有 1,2 或 3,4 键合。

73. 权利要求 70 的方法，其中该衔接层共聚物含有源于苯乙烯和异戊二烯的结构单元，其中大于约 10% 并少于约 30% 的单元源于苯乙烯。

15 74. 权利要求 58 的方法，其中该粘性衔接层含有至少一种共聚物，该共聚物已经被至少一种极性官能化试剂改性，该试剂选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、富马酸、苹果酸和马来酸及富马酸与一元醇形成的单酯。

20 75. 权利要求 58 的方法，其中该衔接层含有以下物质中的至少一员：
聚苯乙烯-b-聚(苯乙烯-丁二烯)-b-聚苯乙烯(S-S/B-S)嵌段共聚物、马来酸酐改性的聚苯乙烯-b-聚(乙烯-丁烯)-b-聚苯乙烯嵌段共聚物、氢化的聚苯乙烯-b-聚(异戊二烯)-b-聚苯乙烯(S-I-S)嵌段共聚物、S-S/B-S 嵌段共聚物与聚碳酸酯的共混物、马来酸酐改性的聚苯乙烯-b-聚(乙烯-丁烯)-b-聚苯乙烯共聚物与聚碳酸酯的共混物、和氢化的 S-I-S 嵌段共聚物与聚碳酸酯的共混物。

25 76. 权利要求 58 的方法，其中该多层制品显示出的 90 度剥离力为至少 700 牛顿/米。

77. 权利要求 76 的方法，其中该多层制品显示出的 90 度剥离力为至少 1750 牛顿/米。

30 78. 权利要求 58 的方法，其中该基层含有选自热塑性树脂、热固性树脂、金属、陶瓷、玻璃和纤维素材料的至少一种材料。

79. 权利要求 78 的方法，其中该基层选自固化、部分固化和未固化

的热固性树脂。

80. 权利要求 58 的方法，其中各层的厚度是：涂层约 2-2500 微米；第二层约 2-2500 微米和粘性衔接层约 8-2500 微米。

81. 一种制造多层制品的方法，该多层制品包括(i)含嵌段共聚酯碳酸酯的涂层，该共聚酯碳酸酯含有源于至少一种 1,3-二羟基苯与至少一种芳族二羧酸的结构单元，(ii)第二层，其含有包括碳酸酯结构单元的聚合物，(iii)粘性衔接层，其含有结构单元源于至少一种链烯基芳族化合物与至少一种共轭二烯的共聚物，和(iv)基底层，该层含有未固化的热固性树脂，其中该涂层邻接该第二层，而该粘性衔接层邻接该第二层和该基底层；
- 10 该方法包括以下步骤：(a)组装该涂层、第二层、粘结层和基底，和(b)使该组合体经受使热固性树脂固化的条件。

耐气候性多层制品及其制法

5 相关申请的交叉引用

本申请是系列申请第 10/371755 号的部分继续申请，该申请于 2003 年 2 月 21 日递交，其经引用并入本申请。

发明背景

10 本发明涉及耐气候性多层树脂制品及其制法。其具体涉及一种含有嵌段共聚酯碳酸酯保护性涂层、第二层、基底和至少一层粘性衔接层(adhesive tielayer)的多层制品，该第二层包含含碳酸酯结构单元的聚合物，该至少一层粘性衔接层介于该第二层和该基底之间。

各种树脂制品存在长期颜色不稳定性问题。这导致聚合物树脂变黄，
15 一些具体制品中，变黄有损于制品的透明性和吸引力。长时间后失去光泽也可能是其不理想的现象。

聚合物泛黄常常是紫外辐射的作用引起的，这正是常常把这种变黄称为“光致泛黄”的原因。人们已经使用和提出了许多抑制光致泛黄的方法。其中许多方法涉及在聚合物中加入紫外线吸收性化合物(UVA 化合物)。UVA
20 化合物大部分情况下是低分子量化合物，而且其用量水平必须较低，一般最多 1 重量%，以避免聚合物的物理性能如冲击强度以及热变形温度所反映的高温性能的劣化。这些用量水平可能不足以给予聚合物足够的保护。

保护树脂制品免于光致泛黄和失去光泽的一种方式，是采用一种耐气候性的第二聚合物涂层，术语“耐气候性的”在本申请中用到时，意味着耐
25 受这些现象。适合此目的的耐气候性聚合物包括：间苯二酚间苯二甲酸酯/对苯二甲酸酯的共聚芳基化物(copolyarylate)。这是 Cohen 等人在《聚合物科学杂志》A-1 部分第 9 卷第 3263-3299 页(1971)的主题，也是 Monsanto Company 的某些相关美国专利的主题，这些专利包括：3,444,129、3,460,961、3,492,261 和 3,503,779。共同拥有的，公开申请 WO 0061664 涉及带有涂层的耐
30 候性多层制品，这些涂层含有得自 1,3-二羟基苯有机二羧酸酯的结构单元。共同拥有的美国专利 6,306,507 涉及带有涂层的耐候性多层制品，在其

上含有至少一层涂层，所述涂层包含热稳定性聚合物，该聚合物含有间苯二酚芳基化物聚酯链单元，其基本上没有连接聚合物链的至少两个链节(mer)的酞键合，经界面方法制造。

日本披露特许公报 1/199841 披露了带基层和一阻气涂层的制品，该
5 基层含有至少 90 摩尔%的聚(对苯二甲酸乙二酯)，该阻气涂层是一种得自间苯二酚与间苯二甲酸的聚酯，非必要地具有得自另一种二羧酸的共聚酯单元，这种二羧酸例如是对苯二甲酸、萘二羧酸或其它各种具体命名了的二羧酸。所披露的制品可用一系列的操作制备，这些操作包括基本上全部在熔融态下完成的共注塑，由此克服了前述溶液涂覆的缺陷。但是，所
10 披露的制品类型仅是共注塑的型坯经随后吹塑制造的瓶子。其未披露例如外车体部件等更大的准备用于户外的制品，也没有建议它们的制造方法，而且其中没有制品的基层是聚(对苯二甲酸乙二酯)以外的物质。

因此，还需开发一种制备耐气候性多层制品的方法，这些制品能够用于不同目的，例如户外交通工具和装置如汽车的车身部件，并且其在各层
15 之间呈现足够的粘合(adhesion)。

发明概述

本发明人已经发现了具有为其下层(underlying layer)提供耐气候性保护的涂层的多层制品，而且其显示优异的各层间粘合性。本发明的一个实施
20 方案包括一种多层制品，其含有(i)包括嵌段共聚酯碳酸酯的涂层，该嵌段共聚酯碳酸酯含有得自至少一种 1,3-二羟基苯与至少一种芳族二羧酸的结构单元，(ii)第二层，其含有包括碳酸酯结构单元的聚合物，(iii)粘性衔接层，该层含有共聚物，其结构单元得自至少一种链烯基芳族化合物与至少一种共轭二烯，和(iv)基层，其中该涂层邻接(in contiguous contact with)该第二
25 层，而该粘性衔接层邻接该第二层和该基层。

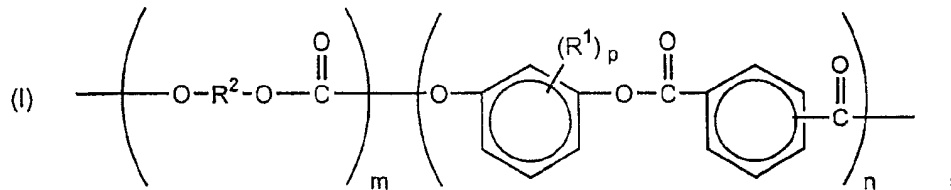
参考下列说明和所附权利要求书，本发明的其它不同特征、方面和优点会变得更加明显。

发明详述

30 在以下说明和权利要求中，会引用许多术语，它们应当被规定具有下列的含义。单数形式的"a"，"an"和"the"("一种"和"该")包括复数对象，除非

上下文清楚地指示不是这样。"非必要的"或"非必要地"是指, 随后描述的情况或状况可能发生或可能不发生, 而且意味着, 该描述包括了发生该情况的实例和不发生该情况的实例。在本申请中用到时, 术语"层"与术语"膜"和"片材"可替换使用。

- 5 本发明多层制品中的共聚酯碳酸酯膜包括至少一种嵌段共聚酯碳酸酯, 其含有交替的碳酸酯和芳基化物链段。这样的嵌段共聚酯碳酸酯包括含有 1,3-二羟基苯结构单元和芳族二羧酸结构单元的聚合物, 其如下式(I):



- 其中每个 R^1 独立地为卤素或 C_1 至 C_{12} 的烷基, p 为 0-3, 每个 R^2 独立地为二价的有机基, m 至少是 1, 并且 n 至少是约 4。在一些实施方案中, n 至少是约 10, 在另一些实施方案中, 其至少是约 20, 并且在再另一些实施方案中, 其为约 30 -150。在一些实施方案中, m 至少是约 3, 在另一些实施方案中, 其至少是约 10, 并且在再另一些实施方案中, 其为约 20 -200。在另外的实施方案中, m 在约 20 和 50 之间。本发明的上下文中, "交替的碳酸酯和芳基化物嵌段"是指, 这些共聚酯碳酸酯包含至少一个碳酸酯嵌段和至少一个芳基化物嵌段。在具体实施方案中, 嵌段共聚酯碳酸酯包含至少一个芳基化物嵌段和至少两个碳酸酯嵌段。在另一个具体实施方案中, 嵌段共聚酯碳酸酯包含 A-B-A 结构, 具有至少一个芳基化物嵌段("B")和至少两个碳酸酯嵌段("A")。

- 20 芳基化物嵌段所含的结构单元包括未取代或取代的 1,3-二羟基苯部分。烷基取代基, 如果存在, 常常是直链或支链烷基, 并且最经常位于两个氧原子二者的邻位, 但也会位于其它环位。适合的 C_1 - C_{12} 烷基非限定地包括: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、壬基、癸基和芳基取代的烷基包括苄基。在一些实施方案中, 所有烷基取代基是甲基。适合的卤素取代基包括溴基、氯基和氟基。含烷基和卤素取代基的混合物的 1,3-二羟基苯部分也适用。 p 值可在一个实施方案中为 0-3, 而在另一个实施方案中为 0-2, 在再另一个实施方案中为 0-1。在一个实施方案中, 1,3-二羟基苯部分是 2-甲基间苯二酚。在许多实施方案中, 1,3-二羟基苯部分是其中

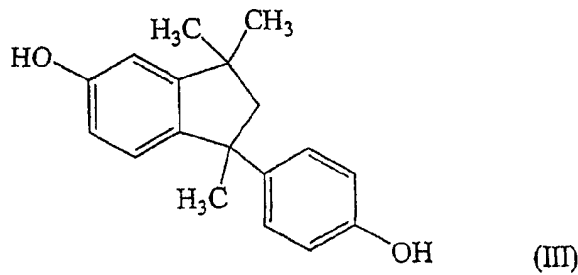
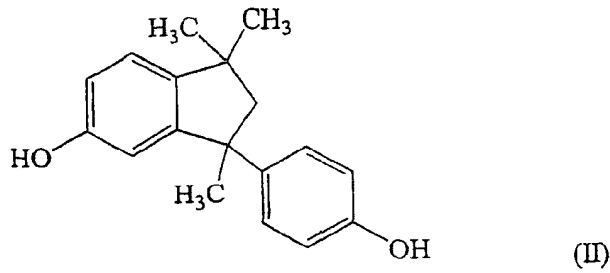
p 为 0 的未取代的间苯二酚。也会用含 1,3-二羟基苯部分的混合物的聚合物，例如含未取代间苯二酚与 2-甲基间苯二酚混合物的聚合物。

在这些芳基化物结构单元中，所述 1,3-二羟基苯部分与芳族二羧酸部分结合，该芳族二羧酸部分可以是单环部分如间苯二甲酸酯或对苯二甲酸酯或其卤素取代的衍生物，或多环部分，其说明性实例包括：二羧酸联苯基酯、二苯基醚二羧酸酯、二苯基砜二羧酸酯、二苯基酮二羧酸酯、二苯硫醚二羧酸酯，或萘二羧酸酯。在一些实施方案中，多环部分包括萘-2,6-二羧酸酯；或单环和/或多环芳族二羧酸酯的混合物。在许多实施方案中，这类芳族二羧酸部分是间苯二甲酸酯和/或对苯二甲酸酯。可存在所述两种部分中的一种或两种。在一个实施方案中，两者均存在，间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯的摩尔比在约 0.20-5.0 : 1 的范围内，而在另一个实施方案中，间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯的摩尔比在约 0.25-4.0:1 的范围内。当间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯的比大于约 4.0 : 1 时，在一些实施方案中会形成不可接受水平的环状低聚物。当间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯的比不到约 0.25 : 1 时，在一些另外的实施方案中会形成不可接受水平的不溶性聚合物。在一些实施方案中，间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯的摩尔比为约 0.40-2.5 : 1，在另一些实施方案中为约 0.67-1.5 : 1。

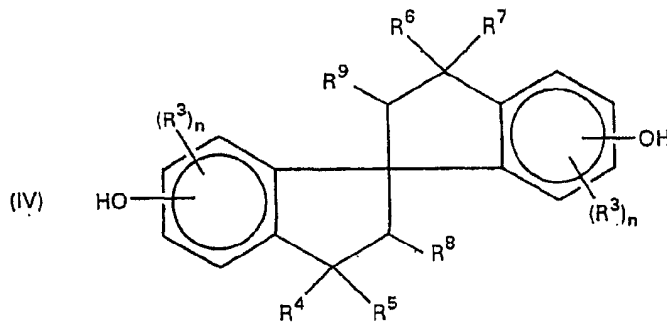
在各实施方案中，共聚酯碳酸酯中的芳基化物嵌段链段基本上没有连接聚合物链的至少两个链节(mer)的酞键合。基本上没有酞键合在本说明书上下文中意味着，当在约 280 至 290°C 加热所述共聚酯碳酸酯 5 分钟时，共聚酯碳酸酯在一些实施方案中表现出少于 10% 的分子量降低，而在另一些实施方案中少于 5%。

在共聚酯碳酸酯的碳酸酯嵌段中，式(I)的每个 R^2 独立地为源于二羟基化合物的有机基团。大多数情况下，聚合物中 R^2 基团的总数的至少约 60% 为芳族有机基团，其余为脂族、脂环或芳族基团。适合的 R^2 基团包括间亚苯基、对亚苯基、4,4'-亚联苯基、4,4'-双(3,5-二甲基)-亚苯基、2,2-双(4-亚苯基)丙烷和类似的基团，如相应于由通过引用并入本文的美国专利 4217438 中的名称或式(通式或具体式)披露的二羟基取代的芳香烃的那些基团。在本发明的一些实施方案中，二羟基化合物包括：6-羟基-1-(4'-羟苯基)-1,3,3-三甲基茚满、4,4'-(3,3,5-三甲基亚环己基)二酚；1,1-双(4-羟基 3-甲基苯基)环己烷；2,2-双(4-羟苯基)丙烷(常说的双酚-A)；4,4-双(4-羟苯基)庚烷；2,2-双(4-

- 羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷; 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷; 2,2-双(4-羟基-3-乙基苯基)丙烷; 2,2-双(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷; 2,4'-二羟基二苯基甲烷; 双(2-羟基苯基)甲烷; 双(4-羟基-苯基)甲烷; 双(4-羟基-5-硝代苯基)甲烷; 双(4-羟基-2,6-二甲基-3-甲氧苯基)甲烷; 1,1-双(4-羟基苯基)乙烷; 1,1-双(4-羟基-2-氯代苯基)乙烷; 2,2-双(3-苯基-4-羟基苯基)丙烷; 双(4-羟基苯基)环己基甲烷; 2,2-双(4-羟基苯基)-1-苯基丙烷; 3,5,3',5'-四氯-4,4'-二羟基苯基)丙烷; 2,4'-二羟基苯基砷; 二羟基萘; 2,6-二羟基萘; 对苯二酚; 间苯二酚; C₁₋₃ 烷基取代间苯二酚; 甲基间苯二酚; 邻苯二酚; 1,4-二羟基-3-甲苯; 双(4-羟基苯基)硫化物; 双(4-羟基苯基)砷; 双(4-羟基苯基)醚; 双(4-羟基苯基)亚砷; 4,4'-氧代二酚(oxydiphenol); 2,2-双(4-羟基苯基)六氟丙烷; 1,2-双(4-羟基苯基)乙烷; 2,2-双(4-羟基苯基)丁烷; 2,2-双(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷; 1,1-双(4-羟基苯基)环己烷; 4,4'-二羟基二苯基; 2-(3-甲基-4-羟基苯基)-2-(4-羟基苯基)丙烷; 2-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-(4-羟基苯基)丙烷; 2-(3-甲基-4-羟基苯基)-2-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷; 双(3,5-二甲基苯基-4-羟基苯基)甲烷; 1,1-双(3,5-二甲基苯基-4-羟基苯基)乙烷; 2,2-双(3,5-二甲基苯基-4-羟基苯基)丙烷; 2,4-双(3,5-二甲基苯基-4-羟基苯基)-2-甲基丁烷; 3,3-双(3,5-二甲基苯基-4-羟基苯基)戊烷; 1,1-双(3,5-二甲基苯基-4-羟基苯基)环戊烷; 1,1-双(3,5-二甲基苯基-4-羟基苯基)环己烷; 双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)亚砷; 双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)砷; 双(3,5-二甲基苯基-4-羟基苯基)硫化物; 等等。在特别优选的实施方案中, 这种二羟基化合物包括双酚 A。
- 合适的二羟基化合物还包括含茚满结构单元的那些二羟基化合物, 例如式(II)代表的, 该化合物是 3-(4-羟基苯基)-1,1,3-三甲基茚满-5-醇, 和式(III)代表的, 该化合物是 1-(4-羟基苯基)-1,3,3-三甲基茚满-5-醇:



其中合适的二羟基取代芳香烃是式(IV)的 2,2,2',2'-四氢化-1,1'-螺双[1H-茚]二醇:



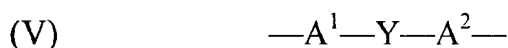
- 5 其中每个 R^3 独立地选自: 一价烃基和卤素基; 每个 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 独立地为 C_1 - C_6 的烷基; 每个 R^8 和 R^9 独立地为 H 或 C_1 - C_6 的烷基; 并且每个 n 独立地选自含端值的 0-3 的正整数。在一个具体实施方案中, 2,2,2',2'-四氢化-1,1'-螺双[1H-茚]二醇是 2,2,2',2'-四氢化-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双[1H-茚]-6,6'-二醇(有时称为“SBI”)。还可以采用含有任何上述二羟基取代芳香烃中至少一种的混合物。
- 10

在本发明的各个实施方案中用到术语“烷基”时, 它是要指直链烷基、支链烷基、芳烷基、环烷基、双环烷基、三环烷基和多环烷基基团, 这些基团包含碳原子和氢原子, 并且非必要地含碳和氢之外的原子, 例如选自元素周期表中第 15、16 和 17 族的原子。术语“烷基”还包括烃氧化物基团中的烷基部分。在各实施方案中, 正链和支链烷基基团是包含 1 到约 32 个碳原子的基团, 并且作为非限定的说明性实例包括: 非必要地用选自 C_1 - C_{32} 烷基、 C_3 - C_{15} 环烷基或芳基中的一个或多个基团取代的 C_1 - C_{32} 的烷基; 以及非

15

必要地用选自 C₁-C₃₂ 烷基中一个或多个基团取代的 C₃-C₁₅ 环烷基。一些具体的说明性例子包括：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基和十二烷基。环烷基和双环烷基基团的一些非限制性的说明性例子包括：环丁基、
 5 环戊基、环己基、甲基环己基、环庚基、双环庚基和金刚烷基(adamantyl)。在各实施方案中，芳烷基是包含 7 个到约 14 个碳原子的那些芳烷基；它们非限定地包括：苯甲基、苯丁基、苯丙基和苯乙基。在不同实施方案中，用于本发明各实施方案的芳基是那些含 6 至 18 个环碳原子的取代或未取代的芳基。这类芳基的一些非限制的说明性例子包括：非必要地用选自 C₁-C₃₂
 10 烷基、C₃-C₁₅ 环烷基或芳基中的一个或多个基团取代的 C₆-C₁₅ 的芳基。芳基的一些具体说明性例子包括取代的或未取代的苯基、联苯基、甲苯酰基和萘基。杂环芳基包括含有约 3 至约 10 环碳原子的那些杂环芳基，并且非限定地包括，三嗪基、嘧啶基、吡啶基、咪唑基、噻唑啉基和喹啉基。

在一些实施方案中，每个 R² 是芳族有机基，并且在具体实施方案中，
 15 是式(V)的基团：



其中每个 A¹ 和 A² 是单环二价芳基，且 Y 是其中一个或两个碳原子分
 20 开 A¹ 和 A² 的桥接基，。式(V)中的自由价键通常相对于 Y 是在 A¹ 和 A² 的间位或对位。其中 R² 具有式(V)结构的化合物是双酚类，且为了简洁起见，术语"双酚"在本申请中有时用于指代：二羟基取代的芳香烃；但是应当领会的是，也可在适当时采用非双酚的这类化合物。

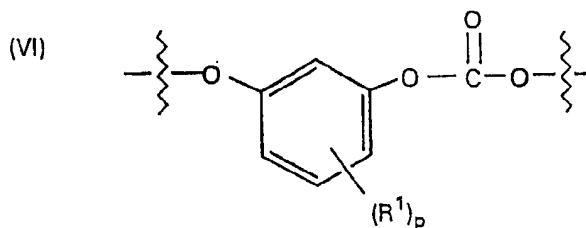
在式(V)中，A¹ 和 A² 典型地代表未取代的亚苯基或其被取代的衍生物，
 25 说明性的取代基(一个或多个)是烷基、(链)烯基和卤素(特别是溴)。在许多实施方案中，A¹ 和 A² 代表未取代的亚苯基。A¹ 和 A² 尽管可两者都是邻-或间位-亚苯基，或者一个是邻位-或间位-亚苯基而另一个是对位-亚苯基，但是可两者均为对-亚苯基。

桥接基，Y，是其中有一个或两个原子把 A¹ 与 A² 分开的一种基团。在
 30 一个具体实施方案中，一个原子分开 A¹ 和 A²。这类基团中说明性的基团是：
 -C=O、-O-、-S-、-SO-或-SO₂-、亚甲基、环己基亚甲基、2-[2.2.1]-双环庚基

5 亚甲基、亚乙基、异亚丙基、亚新戊基、亚环己基、亚十五烷基、亚环十二烷基和亚金刚烷基。在一些实施方案中，这种基团是偕-亚烷基(gem-alkylene radicals)。但是也包括不饱和基团。出于可用性和要特别适于本发明目的的原因，一种具体的双酚是：2,2-双(4-羟苯基)丙烷(以下简称为双酚 A 或 BPA)，其中 Y 是异亚丙基，而 A¹ 和 A² 各为对-亚苯基。

10 在以下的描述中，取决于反应混合物中是否存在任何未反应的 1,3-对苯二酚部分，碳酸酯嵌段中的 R² 可由源于 1,3-对苯二酚部分的基团组成或至少部分含有这一基团。因此，在本发明的一个实施方案中，共聚酯碳酸酯包含带 R² 基团的碳酸酯嵌段，该 R² 基团源于和多芳基化合物嵌段中至少一种 1,3-二羟基苯部分一致的二羟基化合物。在另一个实施方案中，共聚酯碳酸酯包含带 R² 基团的碳酸酯嵌段，该 R² 基团源于和多芳基化合物嵌段中任何 1,3-二羟基苯部分不同的二羟基化合物。在另一实施方案中，共聚酯碳酸酯包含碳酸酯嵌段，其含有源于二羟基化合物的 R² 基的混合物，R² 基的混合物至少其中之一与该多芳基化合物嵌段中的任何 1,3-二羟基苯部分相同且至少其中之一与该部分不同。当存在源于二羟基化合物的 R² 基的混合物时，与存在于多芳基化合物嵌段中的那些二羟基化合物一致的二羟基化合物对与存在于多芳基化合物嵌段中的那些二羟基化合物不同的二羟基化合物的摩尔比一般是约 1:999 至 999:1。在一些具体实施方案中，共聚酯碳酸酯包含含有 R² 基团混合物的碳酸酯嵌段，该 R² 源于未取代的间苯二酚、取代的间苯二酚和双酚 A 中的至少两种。

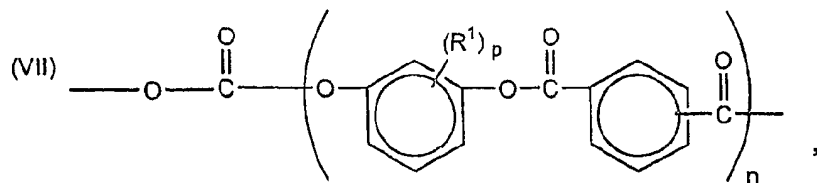
25 本发明中涵盖二嵌段，三嵌段和多嵌段的共聚酯碳酸酯。含有芳基化物链员(chain member)的嵌段与含有有机碳酸酯链员的嵌段之间的化学键合一般包括处在芳基化物部分的二酚残基与有机碳酸酯部分的-(C=O)-O-O-部分之间的碳酸酯键合，然而也有可能是其它类型的键合，例如酯和/或酐。处在所述嵌段之间的典型碳酸酯键合示于式(VI)，其中 R¹ 和 p 如前述定义的：



在一个实施方案中，共聚酯碳酸酯基本上由二嵌段共聚物构成，其在

芳基化物嵌段与有机碳酸酯嵌段之间具有碳酸酯键合。在另一个实施方案中，共聚酯碳酸酯基本上由碳酸酯-酯-碳酸酯三嵌段共聚物构成，其在芳基化物嵌段和有机碳酸酯嵌段之间具有碳酸酯键合。在芳基化物嵌段与有机碳酸酯嵌段之间具有至少一个碳酸酯键合的共聚酯碳酸酯一般由含 1,3-二羟基苯芳基化物低聚物构成，该低聚物含至少一个并且常常是两个羟基端基位置(以下有时称为羟基终止的聚酯中间体)。

在另一个实施方案中，共聚酯碳酸酯包括由碳酸酯键合连接的芳基化物嵌段，如式(VII)所示：



其中 R¹, p 和 n 如前述所定义的，而且芳基化物结构单元如式(I)所描述的。含式(VII)的共聚酯碳酸酯可在基本上没有任何不同于羟基封端聚酯中间体的二羟基化合物的情况下，由羟基封端的聚酯中间体与碳酸酯前体反应产生。在另一些实施方案中，共聚酯碳酸酯可包括不同结构单元和不同构造的共聚酯碳酸酯混合物，例如象本申请所描述的。

在本发明适用的共聚酯碳酸酯中，嵌段的分布可使得产生一种具有任何需要的芳基化物与碳酸酯重量比的共聚物。在一个实施方案中，共聚酯碳酸酯含有约 5% 至约 99% 重量的芳基化物嵌段；在另一个实施方案中，含约 20% 至约 98% 重量的芳基化物嵌段；在另一个实施方案中，约 40% 至约 98% 重量的芳基化物嵌段；在另一个实施方案中，含约 60% 至约 98% 重量的芳基化物嵌段；在另一个实施方案中，含约 80% 至约 96% 重量的芳基化物嵌段；并且在再另一个实施方案中，含约 85% 至约 95% 重量的芳基化物嵌段。

共聚酯碳酸酯膜可包括其它组分，这些本领域公认的添加剂非限定地包括，稳定剂、色泽稳定剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线筛分助剂(auxiliary UV screeners)、紫外线吸收助剂、阻燃剂、抗滴剂、流动助剂、增塑剂、酯交换抑制剂、抗静电剂、脱模剂和例如金属薄片(flake)、玻璃薄片和微球、陶瓷颗粒的着色剂、其它聚合物颗粒、可为有机、无机或有机金属的染料和颜料。在一个具体实施方案中，含共聚酯碳酸酯的层大体是透明的。

当按照例如含任何着色剂层的光泽保留、和颜色稳定性等性能测定时，涂层的厚度足以为下层提供耐气候性保护，特别是耐紫外线保护。在一个实施方案中，涂层的厚度在约 2-2500 微米的范围，在另一个实施方案中，在约 10-250 微米的范围，而在另一个实施方案中，在约 50-175 微米的范围。

- 5 如果需要，可在该涂层上包括覆盖层，以例如提供耐磨或抗划性。在一个具体实施方案中，用硅氧烷覆盖层(overlayer)覆盖含共聚酯碳酸酯的涂层。

- 本发明的多层制品包括第二层，其含有含碳酸酯结构单元的聚合物。在一个实施方案中，此第二层的聚合物含有至少一种均聚碳酸酯。任何能够加工成膜或片材的聚碳酸酯都是适合的。在不同的实施方案中，适合的聚碳酸酯包括带以下结构单元的那些聚碳酸酯，这些结构单元源于选自所有上述用于嵌段共聚酯碳酸酯中的碳酸酯嵌段的那些单体的单体。在具体的实施方案中，聚碳酸酯膜含有双酚 A 均聚或共聚碳酸酯。在另一个具体实施方案中，聚碳酸酯膜含有双酚 A 均聚碳酸酯。在另外的实施方案中，聚碳酸酯膜含有至少一种第一聚碳酸酯与至少另一种聚合物树脂的共混物，该另一种聚合物树脂的实例非限定地包括：结构单元或分子量任一者或这些参数两者均不同于所述第一聚碳酸酯的第二聚碳酸酯、或者聚酯、或者加成聚合物例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物或丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物。

- 20 这一第二层可含有其它组分，例如本领域公知的添加剂，其非限定地包括：稳定剂、色泽稳定剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线筛分剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、抗滴剂、流动助剂、增塑剂、酯交换抑制剂、抗静电剂、脱模剂、填料、和金属薄片、玻璃薄片和玻璃珠等着色剂、陶瓷颗粒、其它聚合物颗粒、可为有机、无机或有机金属的染料和颜料。在一个具体实施方案中，第二层进一步包括至少一种着色剂。在另一个具体实施方案中，第二层既含有双酚 A 聚碳酸酯又含有选自染料、颜料、玻璃薄片和金属薄片至少一种的着色剂。在另一个具体实施方案中金属薄片包括薄铝片。在另一个具体实施方案中，金属薄片包括尺寸为约 20-70 微米的薄铝片。着色剂的进一步例子非限定地包括：溶剂黄 93、溶剂黄 163、溶剂黄 114/分散黄 54、溶剂紫 36、溶剂紫 13、溶剂红 195、溶剂红 179、溶剂红 135、溶剂橙 60、溶剂绿 3、溶剂蓝 97、溶剂蓝 104、溶剂蓝 104、溶剂蓝
- 25
- 30

101、Macrolex 黄 E2R、分散黄 201、分散红 60、Diaresin 红 K、Colorplast 红 LB、颜料黄 183、颜料黄 138、颜料黄 110、颜料紫 29、颜料红 209、颜料红 209、颜料红 202、颜料红 178、颜料红 149、颜料红 122、颜料橙 68、颜料绿 7、颜料绿 36、颜料蓝 60、颜料蓝 15:4、颜料蓝 15:3、颜料黄 5 53、颜料黄 184、颜料黄 119、颜料白 6、颜料红 101、颜料绿 50、颜料绿 17、颜料棕 24、颜料蓝 29、颜料蓝 28、颜料黑 7、钼酸铅、铬酸铅、硫化铈、硫硒化镉和硫化镉。说明性的增量和增强填料非限定地包括：硅石、硅酸盐、沸石、二氧化钛、石粉、玻璃纤维或玻璃球、碳纤维、炭黑、石墨、碳酸钙、滑石、云母、锌钡白、氧化锌、硅酸锆、铁氧化物、硅藻土、10 碳酸钙、氧化镁、氧化铬、氧化锆、氧化铝、粉碎的石英、煅烧粘土、滑石、高岭土、石棉、纤维素、木粉、软木、棉和合成纺织纤维、特别是增强填料，如玻璃纤维、碳纤维和金属纤维。

第二层的厚度在一个实施方案中为约 2-2500 微米的范围内，在另一个实施方案中在约 10-1000 微米的范围内，而在另一个实施方案中，约 50-600 15 微米。在含共聚酯碳酸酯的涂层和含碳酸酯结构单元的第二层之间可非必要地存在粘性衔接层。在不同的实施方案中，所述非必要的粘性衔接层包括本领域公知的为含聚合物的表面或层提供粘合力的那些粘性衔接层，该聚合物包括碳酸酯结构单元。在一些实施方案中，所述粘性衔接层是透明的，而在另外的实施方案中，所述非必要的粘性衔接层与第二层的颜色相 20 同。

在不同的实施方案中，具有源于至少一种链烯基芳族化合物与至少一种共轭二烯的结构单元的共聚物(其适用于本发明多层制品的粘性衔接层)包括为含带碳酸酯结构单元聚合物的表面或层提供粘合的那些本领域公知的共聚物。在具体实施方案中，链烯基芳族化合物包括：苯乙烯、 α -甲基 25 苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-叔丁基苯乙烯、3-叔丁基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、在芳环上有 1 至 5 个卤素取代基的苯乙烯等等以及它们的组合。共轭二烯包括丁二烯、异戊二烯等等。共聚物，并且特别是由二烯得到结构单元的共聚物可以是氢化的或未氢化的。适合的共聚物可包括具有线形、星形、二嵌段、三嵌段或辐射状结构的共聚物。30 含链烯基芳族化合物和共轭二烯的共聚物可为无规共聚物、部分无规共聚物或嵌段共聚物，例如但不限于：A-B、A-B-A 或 A-B-A-B 嵌段共聚物，其

中，“A”和“B”分别代表链烯基芳族化合物和共轭二烯嵌段。在一些具体实施方案中，合适的共聚物含有源于苯乙烯和至少一种共轭二烯的结构单元，其说明性的例子非限定地包括：聚苯乙烯-b-聚(丁二烯)共聚物(SB)；聚苯乙烯-b-聚(异戊二烯)-b-聚苯乙烯共聚物(SIS)；聚苯乙烯-b-聚(丁二烯)-b-聚苯乙烯共聚物(SBS)；聚苯乙烯-b-聚(乙烯-丙烯)-b-聚苯乙烯共聚物(SEPS)；聚苯乙烯-b-聚(乙烯-丁烯)-b-聚苯乙烯共聚物(SEBS)；和聚苯乙烯-b-聚(乙烯-乙烯/丙烯)-b-聚苯乙烯共聚物(SEEPS)。合适的共聚物一般包含约 10-80 重量%或 12-70 重量%或 12-65 重量%源于链烯基芳族化合物(如苯乙烯)的结构单元。在一个具体实施方案中，适合粘性衔接层使用的共聚物包括：弹性体聚苯乙烯-b-聚(苯乙烯-丁二烯)-b-聚苯乙烯共聚物(S-S/B-S)嵌段共聚物，其含有一种统计的(statistical)S/B 序列，而且含有最多约 65 重量%源于苯乙烯的结构单元。S-S/B-S 嵌段共聚物的说明性实例包括：可从 BASF 公司获得的 STYROFLEX。在一个具体实施方案中，一种合适的 S-S/B-S 嵌段共聚物的嵌段长度比为 15:70:15，其中 S/B 中间嵌段(mid-block)是苯乙烯和丁二烯的统计的共聚物或无规的共聚物。在另一个具体实施方案中，合适的衔接层共聚物含有聚碳酸酯与至少一种共聚物的共混物，该至少一种共聚物含有源于至少一种链烯基芳族化合物与至少一种共轭二烯的结构单元。在再另一个具体实施方案中，合适的衔接层含有 S-S/B-S 嵌段共聚物与双酚 A 聚碳酸酯的共混物。

20 在另一个具体实施方案中，用于衔接层的合适共聚物含有弹性体聚苯乙烯-b-聚(异戊二烯)-b-聚苯乙烯(S-I-S)或氢化 S-I-S(hS-I-S)嵌段共聚物，其中的异戊二烯键合主要是 1,2 或 3,4 键合。这类共聚物的说明性例子包括：得自 Kuraray 公司的 HYBRAR。HYBRAR 是一种嵌段共聚物，其含有聚苯乙烯端链段(end blocks)和乙烯基键合的、富聚异戊二烯的中间嵌段，被非

25 必要地氢化。在一个优选实施方案中，氢化 HYBRAR 中含聚异戊二烯单元的嵌段。HYBRAR 的中间嵌段是可与聚烯烃例如聚丙烯溶混的。通常 S-I-S 和 hS-I-S 共聚物的异戊二烯键合中至少约 50%是 1,2 或 3,4 键合，其余异戊二烯键合是 1,4 键合。在一些具体实施方案中，S-I-S 或 hS-I-S 共聚物的约 55%或约 70%的异戊二烯键合是 1,2 或 3,4 键合。优选的 S-I-S 或 hS-I-S 共

30 聚物含有大于约 10%且不到约 30%的源于苯乙烯的单元，源于异戊二烯的结构单元构成其余部分。特别优选的 S-I-S 或 hS-I-S 共聚物中约 20%的单元

源于苯乙烯，源于异戊二烯的结构单元构成其余部分。在另一个具体实施方案中，合适的粘性衔接层含有 S-S/B-S 或 S-B-S 嵌段共聚物与 S-I-S 或 hS-I-S 共聚物的共混物。

在另外的实施方案中，具有源于至少一种链烯基芳族化合物与至少一种共轭二烯的结构单元的共聚物包括已经用至少一种极性官能化试剂化学改性的那些共聚物，该试剂选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、富马酸、苹果酸以及马来酸和富马酸与一元醇形成的单酯。在一些实施方案中，合适的共聚物是已经用马来酸酐改性的一种共聚物。在一个具体实施方案中，合适的共聚物是一种已经用马来酸酐接枝的 S-EB-S 型嵌段共聚物。用 DSC 测定时，合适的粘性衔接层一般具有在小于约 10°C、或小于约 0°C、或小于约 -15°C、或小于约 -20°C、或小于约 -30°C 的玻璃化转变温度。在本发明的上下文中，合适的粘性衔接层不包括包括丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂的那些衔接层，其有热塑性的、非弹性体的苯乙烯-丙烯腈共聚物侧链，该侧链接枝于丁二烯的弹性体原料聚合物上。

在不同的实施方案中，粘性衔接层的厚度可在约 8 微米和约 2500 微米之间；在另外的实施方案中，在约 25 微米和约 2000 微米之间；在另外的实施方案中，在约 50 微米和约 1500 微米之间；在另外的实施方案中，在约 100 微米和约 1300 微米之间；而且在再另外实施方案中，在约 500 微米和约 1300 微米之间。在另外一些实施方案中，粘性衔接层的厚度可在约 10 微米和约 650 微米之间；在另外的实施方案中，在约 10 微米和约 400 微米之间；而在再另外的实施方案中，在约 10 微米和约 260 微米之间。在一些实施方案中，合适的粘性衔接层可为膜或片材形式，在不同的实施方案中，其可能是光学澄清(clear)的或透明的。

众所周知的是，面层(cap layer)或涂层与下面的基层之间的热膨胀系数(CTE)不匹配，可导很高的热应力，并引起最终的多层制品脱层。在不同实施方案中，可配制供多层制品使用的粘性衔接层，该多层制品包括所述具有不同热膨胀系数(CTE)的第二层和基层，例如，在低 CTE 的基底上的高 CTE 的第二层。在不同的实施方案中，粘性衔接层在室温下的模量在一个实施方案中在约 10^5 和约 10^9 帕斯卡之间，而在另一个实施方案中，在约 10^6 和 10^8 帕斯卡之间。

本发明制品中基层的材料可包括选自热塑性树脂、热固性树脂、金

属、陶瓷、玻璃和纤维素材料中的至少一种材料。对基底层的厚度没有特别的限制，只要含有该基底的多层制品能加工成所希望的最终形式。在一个具体实施方案中，基底层的材料可为至少一种热塑性聚合物中，不论其是加成还是缩聚制备的。热塑性聚合物非限定地包括，聚碳酸酯特别是芳族聚碳酸酯、聚缩醛、聚亚芳基醚(polyarylene ether)、聚苯醚、聚亚芳基硫化物、聚亚苯基硫化物、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚芳醚酮(polyarylether ketones)、聚醚醚酮、聚醚酮酮、聚酰胺、聚酯、液晶聚酯、聚醚酯、聚醚酰胺、聚酯酰胺和聚酯碳酸酯(不同于该涂层所采用的本说明书所定义的那些聚碳酸酯)。在一些实施方案中，优选聚碳酸酯和聚酯。基底层可另外包含本领域公知的添加剂，其非限定地包括：着色剂、颜料、染料、耐冲击性改进剂、稳定剂、色泽稳定剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线筛分剂(UV screener)、紫外线吸收剂、阻燃剂、抗滴剂、填料、流动助剂、增塑剂、酯交换抑制剂、抗静电剂和脱模剂。

适合的基底聚碳酸酯(以下有时称做“PC”)包括带以下结构单元的那些聚碳酸酯，这些结构单元源于以下的单体，该单体选自所有上述用于嵌段共聚酯碳酸酯中的碳酸酯嵌段的那些单体。在一些实施方案中，聚碳酸酯是双酚 A 均聚和共聚碳酸酯。在另外的实施方案中，合适的聚碳酸酯是与共聚酯碳酸酯涂层接触的聚碳酸酯层不同的一种聚酯碳酸酯。在不同的实施方案中，基底聚碳酸酯的重均分子量在约 5000 至约 100000 的范围内；在另外的实施方案中，基底聚碳酸酯的重均分子量在约 25000 至约 65000 的范围内。

聚碳酸酯基底还可为共聚酯碳酸酯(不同于该涂层所采用的本说明书所定义的共聚酯碳酸酯)。这类共聚物除有机碳酸酯单元之外一般还含有例如间苯二甲酸酯和/或对苯二甲酸酯的酯单元。在不同的实施方案中，本发明制品及其制备方法中用做基底的共聚酯碳酸酯在例如美国专利 3,030,331; 3,169,121; 3,207,814; 4,194,038; 4,156,069; 4,238,596; 4,238,597; 4,487,896 和 4,506,065 中披露。

聚酯基底非限定地包括：聚(二羧酸亚烷基酯)，尤其是聚(对苯二甲酸乙二酯) (以下有时记为“PET”)、聚(对苯二甲酸 1,4-丁二酯) (以下有时记为“PBT”)、聚(对苯二甲酸 1,3-亚丙基酯)、聚(萘二甲酸乙二酯)、聚(萘二甲酸丁二酯)、聚(对苯二甲酸环己烷二甲醇酯)、聚(环己烷二甲醇-共聚-亚乙基

对苯二甲酸酯), 和聚(1,4-环己烷二甲基-1,4-环己烷二羧酸酯)。还包括多芳基化合物、其说明性的例子包括含有源于双酚 A、对苯二甲酸, 和间苯二甲酸的结构单元的那些多芳基化合物。

合适的加成聚合物基底包括, 均聚和共聚的脂族烯烃和官能化的烯烃
5 聚合物(其是含有如下结构单元的均聚物和共聚物, 这些结构单元源于脂族烯烃或官能化的烯烃或源于两者)以及它们的合金或共混物。说明性的例子非限定地包括: 聚乙烯、聚丙烯、热塑性聚烯烃(TPO)、乙烯-丙烯共聚物、聚(氯乙烯)、聚(氯乙烯-偏二氯乙烯)共聚物、聚(氟乙烯)、聚(偏二氟乙烯)、聚(醋酸乙烯酯)、聚(乙烯醇)、聚(乙烯醇缩丁醛)、聚(丙烯腈)、丙烯酸类聚
10 合物, 例如(甲基)丙烯酰胺或(甲基)丙烯酸烷基酯的该类聚合物, 例如聚(聚甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)和链烯基芳族化合物的聚合物, 例如聚苯乙烯, 包括间同立构的聚苯乙烯。在一些实施方案中, 加成聚合物基底是聚苯乙烯并且尤其是所谓的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)和丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)材料, 其含有热塑性、非弹性体的苯乙烯-丙烯腈共聚侧链, 该侧
15 链分别接枝在丁二烯和丙烯酸烷基酯的弹性体基础聚合物上。

也可采用任何上述聚合物的共混物作为基底。典型的共混物非限定地包括: PC/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PC/PET、PC/聚醚酰亚胺、PC/聚砜、
聚酯/聚醚酰亚胺、PMMA/丙烯酸酯(类)橡胶、聚苯醚-聚苯乙烯、聚苯醚-
聚丙烯、聚苯醚-聚酰胺或聚苯醚-聚酯。虽然基底层可结合有其它热塑性聚
20 合物, 但是上述的聚碳酸酯和/或加成聚合物常常构成其主要部分。

本发明多层制品中的基底层还可含有所有固化、未固化或至少部分固化的热固性树脂中的至少一种, 并且在本说明书中使用术语“热固性树脂”是指这些选项中的任何一种。合适的热固性树脂基底非限定地包括: 源于
25 环氧、氰酸酯类、不饱和聚酯、苯二甲酸二烯丙酯、丙烯酸(酯)类、醇酸树脂、酚醛树脂、线型酚醛清漆、可溶酚醛树脂、双马来酰亚胺、PMR 树脂、三聚氰胺-甲醛、脲醛树脂、苯并环丁烷、羟甲基咪喃和异氰酸酯的基底。在本发明的一个实施方案中, 热固性树脂基底含有 RIM 材料。在本发明的另一个实施方案中, 热固性树脂基底进一步包括至少一种热塑性聚合物, 非限定地例如: 聚苯醚、聚苯硫醚、聚砜、聚醚酰亚胺或聚酯。所述热塑
30 性聚合物一般与热固性单体混合物在所述热固性单体混合物固化之前混合。在一个具体实施方案中, 本发明的基底含有源于丙烯酸酯的含有聚苯

醚的热固性树脂。在另一个具体实施方案中，本发明的热固性树脂基底含有含乙烯基单体的热固性树脂，其说明性例子包括：含苯乙烯单体的热固性树脂，非必要地含有至少一种热塑性树脂，其非限定地例如聚苯醚。

在本发明的一个实施方案中，热塑性或热固性的基底层还含有至少一种填料和/或着色剂。说明性的填充和增强填料和着色剂包括：硅石、硅酸盐、沸石、二氧化钛、石粉、玻璃纤维或圆球、碳纤维、炭黑、石墨、碳酸钙、滑石、云母、锌钡白、氧化锌、硅酸锆、铁氧化物、硅藻土、碳酸钙、氧化镁、氧化铬、氧化锆、氧化铝、粉末石英、煅烧粘土、滑石、高岭土、石棉、纤维素、木粉、软木、棉和合成纺织纤维、特别是增强填料，如玻璃纤维、碳纤维和金属纤维，以及着色剂例如：金属薄片、玻璃薄片和玻璃粉、陶瓷颗粒、其它聚合物颗粒，可为有机、无机或有机金属的染料和颜料。在另一个实施方案中，本发明包括多层制品，其含有填充的热固性塑料基底层，例如片状模塑料(SMC)。

基底层还可包括至少一种纤维素材料，其非限定地包括：木材、纸、薄纸板、纤维板、碎料板(particle board)、胶合板、美术纸(construction paper)、牛皮纸、硝酸纤维素、醋酸丁酸纤维素等含纤维素的材料。本发明还包括至少一种纤维素材料与至少一种热固性树脂(特别是一种粘性热固性树脂)的共混物，或与至少一种热塑性聚合物(特别是再生利用的热塑性聚合物，例如PET或聚碳酸酯)的共混物，或与至少一种热固性树脂和至少一种热塑性聚合物的混合物的共混物。

本发明的多层制品还包括含有至少一玻璃层的那些多层制品。虽然也构思在玻璃层与基底层之间放入共聚酯碳酸酯涂层的多层制品，但是一般任意的玻璃层是基底层。取决于涂层和玻璃层的属性，可能有益地在任何玻璃层与任何共聚酯碳酸酯涂层之间采用至少一层粘性衔接层。这种粘性衔接层可以是透明的、不透明的或半透明的。对于一些实施方案，优选任何这种中间层是本质上光学透明的，且一般透射率大于约60%，并浑浊度(haze value)小于3%且没有令人不愉快的颜色。

暴露于紫外光下的金属制品可能显示失去光泽及其它有害的现象。在另一个实施方案中，本发明包括含有至少一金属层做基底层的多层制品。代表性的金属基底包括含有黄铜、铝、镁、铬、铁、钢、铜及其它金属或合金的那些基底，或含有它们的制品，可能要求它们抗紫外光或其它天气

现象的损害。

对于将用于例如汽车车体面板(panel)等应用的金属,金属表面的预处理可能是清洁金属表面所必需的,例如为了提高附着力,提供含有化学转变涂层的惰性表面和/或为了防止侵蚀扩大。金属基底表面处理的方法是本领域公知的,而且在许多参考文献中进行了描述,例如在 VCH Publishers, 1995 年出版的 G. Fettis 编辑的“汽车涂料和涂层”中。在一些实施方案中,在许多阶段完成预处理,这些阶段包括: 1)清洗阶段(除锈、脱脂、漂净), 2) 化学转化涂层阶段, 和 3) 电沉积阶段(一般记为 e-涂层)。

在另一个实施方案中,本发明提供制造含有本申请所述各层组件的多层制品的方法。在一些实施方案中,将含有嵌段共聚酯碳酸酯的涂层和含有带碳酸酯结构单元的聚合物的第二层形成含共聚酯碳酸酯/碳酸酯的包括至少两层的聚合物组合体(assembly)。可用已知方法制造这样的组合体,其说明性例子包括:共挤出这两种原料的膜或片材。在另外的实施方案中,可用层压、或者溶剂或熔体涂覆、或者挤出涂覆制造这种组合体。在一个具体实施方案中,以熔融态将此涂层施加到第二层上。施加的合适方法包括:制造涂层的单独片接着施加到第二层上,以及同时制造两层。因此,可采用这样的说明性方法,如模塑、压塑、热加工成型、共注塑、共挤出、挤出涂布、重叠注塑、多次冲击(multi-shot)注塑、片模塑和放置(placement),将涂层材料的膜置于第二层的表面上,接着一般在例如模内装潢设备(in-mold decoration)的注塑装置中粘合这两层。可在本领域公知的条件下进行这些操作。

含有涂层和第二层的组合体可包括这些层的总厚度。在一些实施方案中,这样一种组合体的厚度介于约 10 微米和约 2500 微米之间;在另外的实施方案中,其介于约 10 微米和约 1000 微米之间;在另外的实施方案中,其介于约 10 微米和约 500 微米之间;且在再另外的实施方案中,其介于约 10 微米和约 250 微米中间。

在本发明的一些实施方案中,可采用公知方法在基底层上邻接粘性衔接层形成该含共聚酯碳酸酯/碳酸酯的聚合物组合体,所述公知方法例如是:在压塑中采用热层压和压力层压或使用其它成形技术,例如真空成形或液压成形。可替换地,在第二层与涂层的组合体形成之前或之后,采用本领域公知的方法将该粘性衔接层施加到所述第二层的至少一侧上,随后邻近

基底形成并粘合该复合层。替换地，可邻近该带有粘性衔接层的基底层形成所述第二层，接着邻近该第二层形成涂层。对于已经为膜形式的粘性衔接层，可在制造下述组合体的工艺(例如共挤出)之后或期间邻近含共聚酯碳酸酯/碳酸酯的聚合物组合体形成该粘性衔接层，并使其成为膜组合体的组成部分(integral part)，该组合体能用例如采用热和压力手段的所述方法直接邻近该基底形成。替换地，能邻近粘性膜形成所述第二层，例如通过直接一起共挤出所述层，随后用已知方法例如层压形成带有共聚酯碳酸酯涂层的组合体。在模塑之前，可非必要地将该含共聚酯碳酸酯/碳酸酯的聚合物组合体热成形为制品的近似形状。在不同实施方案中，可用已知方法如层压完成与另一层邻近的一层的任何形成步骤。

当基底是热固性树脂时，可在所述热固性树脂固化前，或在所述热固性树脂固化后，或当所述热固性树脂至少部分固化时，将该粘性衔接层施加到所述基底上。可将该粘性衔接层以单一形式(unitary form)施加到所述热固性基底上，例如以膜的形式，或在已经邻近所述第二层形成该粘性衔接层之后，或者在已经邻近与所述涂层结合的所述第二层形成该粘性衔接层之后。

在一个具体实施方案中，多层制品包括(i)含嵌段共聚酯碳酸酯的涂层，该共聚酯碳酸酯含有源于至少一种 1,3-二羟基苯与至少一种芳族二羧酸的结构单元，(ii)第二层，其含有包括碳酸酯结构单元的聚合物，(iii)粘性衔接层，该层含有共聚物，其结构单元得自至少一种链烯基芳族化合物与至少一种共轭二烯，和(iv)含有未固化热固性树脂的基底层，其中该涂层邻接该第二层，而该粘结层邻接该第二层和该基底层；此制品可用包括以下步骤的方法制备：(a)用任何已知方法组装该涂层、第二层、粘结层和基底，并(b)用任何已知的方法使该组合体经受使热固性树脂固化的条件。在一些实施方案状况中，可以使热固性树脂固化的条件包括加热组合体。在另外的实施方案中，该多层制品在热固性树脂基底固化后，显示出至少 700 牛顿/米的 90 度剥离力。

仍属于本发明范围内的是，以熔体形式将一种含涂层、第二层和粘性衔接层的结构施加到基底层上。这可用已知的方法完成，例如在一个实施方案中，采用的方法是将含涂层、第二层和粘性衔接层的结构加料到注塑模具中，并将基底注射到其后。用这种方法，有可能进行模内装潢等等。

在一个实施方案中，基底层的双侧可接收其它层，而在另一个实施方案中，它们仅仅被用于该基底层的一侧。

本发明包括不同层组件的多层制品，其典型特征在于基底层的常见有益性能，包括耐气候性，其可用下述性能证明：改善的原始光泽、改善的最初颜色、改善的抗紫外线辐射性和光泽保持性、改善的冲击强度和耐受它们最终应用中所遇到的有机溶剂的性能。取决于例如涂层/基底组合等因素，多层制品可具有再生利用的能力，这使人们可能采用重新研磨的材料作为进一步制造本发明制品所用的基底。多层制品常常呈现出低的内热应力，其是由层之间的CTE不匹配所引起。多层制品还可能具有出色的环境稳定性，例如热和水解稳定性。

能够制造的含有本发明各种层组件的多层制品包括用于OVAD应用的制品、飞行器、汽车、卡车、军用车辆(包括汽车、飞行器和水上交通工具)、小型摩托车和摩托车的内和外组件，包括面板、四开板、车门下围板(rocker panels)、竖直面板、水平面板、装饰物(trim)、挡板、门、活动车顶(decklid)、行李箱盖、罩、机罩、顶盖、缓冲器、仪表板、栅栏、镜罩、柱镶饰、外罩、主体侧铸件、车轮罩、毂盖、门拉手、汽车偏导器(spoiler)、窗架、前灯座圈、车头灯、尾灯、尾灯罩、尾灯座圈、牌照框、行李架和脚踏板；用于室外机动车和装置的套、罩、板和部件，电子装置和电信装置的罩、室外用家具、飞机组件、船和海上设备(包括装饰件、壳、罩)、外装电动机、测深计、小型水运工具、水艇(jet skis)、池、温泉、热槽、阶梯、阶梯覆盖物；建筑物和建筑应用，例如上釉、屋顶、窗、地板、装饰窗、家具或处理物；用于相片、画、招贴画或陈列物品的处理的玻璃罩；光学透镜、镜片(ophthalmic lenses)、校正镜片、可植入的镜片；墙面板和门；柜台面；有防护的图像；户外的和户内的标牌；用于自动取款机(ATM)的壳、罩、面板和部件；用于草坪和花园用拖拉机、割草机和工具(包括草坪和花园用具)的机壳、罩、面板和部件；窗饰和门饰；运动器具和玩具；摩托雪橇的机壳、罩、面板和部件；娱乐车面板和部件；运动场设备；鞋带；由塑料-木料组合物制备的物品；高尔夫球场标示物；实用坑盖(utility pit cover)、计算机罩；台式计算机罩；手提计算机罩；膝上计算机罩；掌上计算机罩；监视器罩；打印机罩；键盘；传真机罩；复印机罩；电话机罩；电话遮光板(phone bezels)；移动电话机罩；无线电发射器罩；无线电接收器罩；灯具；照明设

备；网络接口装置外罩；变压器罩；空调器罩；公共运输设备的外包材料和座位；火车、地铁或公共汽车的包层(cladding)和座位；量器罩；天线罩；卫星天线的包层；涂覆头盔和个人保护设备；涂覆的合成或天然织物；涂覆的胶片和影印物；涂覆的印刷品；涂覆的染色制品；涂覆的荧光制品；
5 涂覆泡沫制品；和类似的应用。本发明还考虑另外的对所述制品的制造，例如(但不限于)模塑、模内装潢、漆炉内烘烤、层压和/或热成形。

人们相信，本领域的技术人员没有更进一步详细描述，也能利用本申请的描述，最大程度地利用本发明。包括下列实例，以便为本领域技术人员实践所要求的发明提供补充指导。所提供的实施例仅表示教导本发明应用的作用。因此，这些实施例毫无限定本发明的用意，本发明在所附权利要求书中定义。
10

在以下实施例中，共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯膜组合体包含共聚酯碳酸酯膜的一层和聚碳酸酯薄膜的一层。共聚酯碳酸酯膜包含带芳基化物结构单元和碳酸酯结构单元的共聚酯碳酸酯，该芳基化物结构单元源于未取代的
15 间苯二酚、间苯二甲酸和对苯二甲酸，而碳酸酯结构单元源于双酚 A。聚碳酸酯膜含有双酚 A 聚碳酸酯。缩写词"SMC"意味着片状模塑料。NORYL PX 是聚苯醚和聚苯乙烯的共混物，而且是从通用电气塑料公司(General Electric Plastics)买到的。NORYL PPX 是聚苯醚和聚丙烯的共混物，而且是从通用电气塑料公司买到的。CYCOLAC 是一种丙烯腈-丁二烯-苯乙烯
20 (ABS)树脂，可从通用电气塑料公司获得。CYCOLOY 是一种得自 General Electric Plastics 的双酚 A 聚碳酸酯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂的共混物。GELOY 是一种得自 General Electric Plastics 丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)树脂。GTX 是一种得自 General Electric Plastics 的聚苯醚和聚酰胺的相容化的共混物。VALOX 是一种得自 General Electric Plastics 的聚(对苯二甲酸丁
25 二酯)。

缩写词"TSN"意味着热固性 NORYL，是一种从 General Electric Plastics 获得的原料。TSN 含有主要量的聚苯醚和少量的乙烯基单体组合物，与不同数量的填料、添加剂和固化剂一起。聚苯醚优选聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)(PPE)或聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基-共聚-2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚)，其中大于 5%，更优选大于 50%，最优选大于 90%的聚苯醚的羟基已经被封端。
30 封端基团可含有丙烯酸类、甲基丙烯酸类或烯丙基类官能度，且优选甲基

丙烯酸类官能度。聚苯醚可含有内在烯属基团，其例如通过内在重复单元与卤代烯烃或卤代烷酰氧基(alkenoyl halid)或不饱和羧酸酐反应获得，例如烯丙基的溴化物、甲基丙烯酸的卤化物或甲基丙烯酸酐。这种反应可在碱性试剂例如胺或烷基锂试剂存在下或没有它们的条件下发生。乙烯基单体

5 组合物包含选自苯乙烯类、丙烯酸类和烯丙基类单体中一种或多种单体，优选这些单体中两种或更多种的共混物；更优选苯乙烯类和丙烯酸类单体的共混物；并最优选苯乙烯和多官能丙烯酸酯的共混物。TSN 可含有 0.5-95 %，优选 5-60 %和最优选 10-50 %重量的聚苯醚。TSN 还可含 95-0.5%重量的乙烯基单体组合物。这类组合物可进一步包含其它起始剂(initiator)；着色

10 剂；聚合的、有机和无机的填料；添加剂如脱模剂；低断面添加剂(low profile additive)；等等。常常包括基于 TSN 组合物 0-250 重量份水平的如碳酸钙的无机填料。在美国专利 6,617,398 中进一步描述了热固性 NORYL 组合物的各种可能的组合。

样品被分割成 2.54 厘米(cm)宽的条带，并用 90 度剥离试验测试粘性接

15 头(adhesive bond)的耐剥离性，使用 Instron 试验仪(4505 型)，十字头分离速度为 2.54 厘米/分钟。这种粘合力试验方法是本领域技术人员所熟知的，而且在例如美国专利 3965057 等参考文献中有一般描述。本试验方法中的这一试验装置由一系列可移动的辊或支撑组成，这允许试验样品沿着其整体未切割长度以恒定 90 度角被剥离。该装置由一系列的五个 1.27 厘米辊组成，

20 其在几何上贴靠到两侧支撑和一个底板上。两个较低的辊是可调节的，从而该装置能适应试样厚度的差异。使用一合适的顶部夹具固定该塑性层。此试验样品长 15.2 厘米且宽 2.54 厘米。确保试验样品的一部分仍然未粘合。每个粘合样品测试至少 3 块试样。在实际的试验过程中，夹具被固定在试验机的活动头上，其位于测试期间会引起剥离的塑性层与试样形成 90 度角

25 的位置。测试试样定位在夹具中，而且自由的表皮(free skin)被牢固地钳紧。然后，夹钳被钉在试验机的上盖上。在没有加载试样时，称量装置这时被平衡到零。提供剥离负荷对位移进行自动记录，剥离距离为至少 10.2 厘米。忽略第一个 2.54 厘米的剥离，从自动记录的曲线获取剥离塑性层所需要的

负荷。然后，如下计算剥离强度(P)：

30
$$P = \frac{\text{剥离负荷(牛顿)}}{\text{试样宽度(米)}}$$

另外,某些试样用按照 ASTM D 1876 进行的 180 度 T-剥离试验进行评估。

实施例 1

从 BASF 公司得到用压塑法在聚碳酸酯上层压 STYROFLEX 的层压体:
5 弹性 S-B/S-S 嵌段共聚物, STYROFLEX 2G 66 树脂(以下有时记为 "STYROFLEX")。用注塑法制造尺寸 1.6 毫米(mm) x 102 mm x 152 mm 的 STYROFLEX 膜。将该膜放置在一张 0.5 毫米双酚 A 聚碳酸酯膜的顶面上,并将这一组合体放置在一台 Carve 压机中。在约 130°C 和 10.34 兆帕压力下加热其双侧 4 分钟。该膜良好地粘合在基底上。发现 90 度时的剥离力为
10 17,862 牛顿/延米(linear meter); 在剥离试验中聚碳酸酯膜被撕裂。

实施例 2

模内装潢: 将一张 0.5 mm x 89 mm x 102 mm 的双酚 A 聚碳酸酯膜放置在 4.8 mm x 102 mm x 102 mm 板形模(plaque mold)的模腔中。在此聚碳酸酯膜后注塑 STYROFLEX 树脂。发现聚碳酸酯膜良好地粘合在 STYROFLEX
15 基底上。发现 90 度剥离力为 18387 牛顿/延米; 在剥离试验中聚碳酸酯膜被撕裂。

实施例 3

用压塑法将 STYROFLEX 层压到 SMC 的层压体上: 1.6 mm 厚的 STYROFLEX 膜,将其于 110°C 和 345 千帕斯卡的条件下,用热压层压到 0.76
20 mm 共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯膜组合体的聚碳酸酯侧上 2 分钟。在此实施例中使用得自 Jet Molding Company 的类别 A 的不饱和聚酯树脂 SMC。将聚碳酸酯侧上层压了 STYROFLEX 膜的共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯膜组合体放置在 SMC 料(charge)的顶部。然后将此组合体放入 Carver 压机中。在约 130°C 和 13.79 兆帕压力下加热其双侧 4 分钟,以确保 SMC 充分固化。发现该膜对
25 Jet SMC 的膜粘合强度为 3362 牛顿/延米,这是使用 2.54 cm/min 速率的 90 度剥离试验测定的。破坏模式是内聚的 SMC。

实施例 4-16

模内装潢: 从 GE Plastics 获得 NORYL PPX 7110,7112 和 7115 树脂、NORYL PX 0888 和 0844 树脂、VALOX 195 和 315 树脂、CYCOLOY MC 8002
30 树脂和 GELOY XP 4034 树脂。从 GE Polymerland 获得聚丙烯均聚物 PP1120。从 AtoFina 获得 OREVAC SPP SM7-001, 一种化学官能化的间规聚丙烯

(sPP), 其带有中等含量的马来酸酐(0.4%重量)。从 ExxonMobil 获得含聚丙烯结构单元的 ESCORENE PP8224。从 Rohm & Hass 获得 PMMA DQ501。从 Nova Chemical 获得结晶聚苯乙烯 PS 1600, 并从 Honeywell 获得 CAPRON 1250 Nylon 6。用注塑法制造尺寸 1.6 mm x 102 mm x 152 mm 的 STYROFLEX 膜。将 STYROFLEX 膜放置在 4.8 mm x 102 mm x 102 mm 板形模的模腔中, 并将表 1 所列的那些热塑性树脂在其后注塑, 以产生带 STYROFLEX 层和基底层的模内装潢饰板。测定 90 度剥离强度; 数据列于表 1。

表 1

实施例	材料	剥离强度(N/m)	破坏模式
4	GELOY XP4034	6427	剥离臂(peel arm) 伸长/撕裂
5	CYCOLOY MC8002	6935	剥离臂 伸长/撕裂
6	NORYL PPX 7110	6094	剥离臂 伸长/撕裂
7	NORYL PPX 7112	7968	剥离臂 伸长/撕裂
8	NORYL PPX 7115	6129	剥离臂 伸长/撕裂
9	Nylon 6 CAPRON 1250	7110	剥离臂 伸长/撕裂
10	Crystal PS Nova 1600	5464	界面的
11	PP1120	8266	剥离臂 伸长/撕裂
12	OREVAC SPP SM7-001	2557	界面的
13	ESCORENE PP8224	3520	界面的
14	PMMA DQ501	6444	剥离臂 伸长/撕裂
15	VALOX 195	7968	剥离臂 伸长/撕裂

16	VALOX 315	7968	界面/剥离臂伸长
----	-----------	------	----------

对比实施例 1-10

不带衔接层而制备对比例。将一张 0.5 mm x 89 mm x 102 mm 的双酚 A 聚碳酸酯膜放置在 4.8 mm x 102 mm x 102 mm 板形模的模腔中。在聚碳酸酯膜之后，注塑各种树脂。类似于实施例 3 所述方法，在 0.76 mm 共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯膜组合体的聚碳酸酯侧后面模塑 Jet SMC。测定 90 度剥离强度；数据列于表 2。发现当不存在衔接层时，共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯膜组合体对这些基底的粘合差。

表 2

对比例	材料	剥离强度(N/m)
C ₁	NORYL PPX 7110	N/A*
C ₂	NORYL PPX 7112	N/A*
C ₃	NORYL PPX 7115	N/A*
C ₄	CYCOLAC EPBM 3570	<525
C ₅	CYCOLAC X37	<525
C ₆	CYCOLOY MC8002	2224
C ₇	GELOY XP4025	<525
C ₈	PP1120	N/A*
C ₉	ESCORENE PP8224	N/A*
C ₁₀	Jet SMC	<525

10 * 膜破裂，不能测量

实施例 17-19

挤出涂覆和模内装潢：在 221℃ 时，将 0.38 mm 厚的 STYROFLEX 层挤出涂覆在 0.5 mm 厚的双酚 A 聚碳酸酯膜背面。然后，将背侧挤出涂覆了 STYROFLEX 的聚碳酸酯膜插入 4.8 mm x 102 mm x 102 mm 板形模的模腔中，并将 CYCOLOY 和 NORYL 树脂注塑在该 STYROFLEX 膜后面，以便制造聚碳酸酯/STYROFLEX/基底多层制品。测定 90 度剥离强度；数据列于表 3。发现，STYROFLEX 起到将聚碳酸酯粘合到这些基底上的有效衔接层的作用。

表 3

实施例	基底	剥离强度(M/m)	破坏模式
17	CYCOLOY MC8002	4168	界面的
18	NORYL PX 0888	4571	界面的
19	NORYL PX 0844	4606	界面的

实施例 20

周期性抗裂试验(cycle crack test): 如实施例 2 制得的样品按照上述的全循环抗裂性试验规程经受温度和湿度循环变化。发现 90 度的剥离力在 5779 至 18387 牛顿/延米的范围内; 在剥离试验中 PC 膜被撕裂。

实施例 21-28

周期性抗裂试验: 如实施例 3-16 制得的样品按照上述的全循环抗裂性试验规程经受温度和湿度循环变化。测定 90 度剥离强度; 数据列于表 4。

表 4

实施例	材料	剥离强度 (N/m)	破坏模式
21	GELOY XP4034	6147	剥离臂 伸长/撕裂
22	CYCOLOY MC8002	7793	剥离臂 伸长/撕裂
23	NORYL PPX 7110	6007	剥离臂 伸长/撕裂
24	NORYL PPX 7112	6567	剥离臂 伸长/撕裂
25	NORYL PPX 7115	7478	剥离臂 伸长/撕裂
26	Nylon 6 CAPRON 1250	6672	剥离臂 伸长/撕裂
27	Crystal PS Nova 1600	5131	剥离臂 伸长/撕裂
28	SMC	5359	内聚性 SMC

实施例 29

在 Kraton Inc.将双酚 A 聚碳酸酯层、KRATON FG1901X 的中间层(已经用约 2 重量%马来酸酐接枝的 S-EB-S 型嵌段聚合物)和 ESCORENE PP 8224 层共挤出成 191 mm 宽 x 0.2 mm 厚的 3 层膜。进行 180 度的 T-形剥离试验, 5 剥离速率为 25 毫米每分钟。发现, 平均的 180 度剥离力为 981 牛顿/延米; 在聚碳酸酯和 KRATON 之间界面处发生破坏。剥离试验过程中, 薄的 KRATON/ESCORENE 层(厚度 0.11 mm)拉长了 50%。

实施例 30

KRATON MB1000, 一种 KRATON FG1901X 与油的实验级复合物, 是 10 从 Kraton Inc.获得的。在约 20.68 兆帕的压力下于 100℃经 5 分钟将 MB1000 粒料压成 0.25 mm 的膜。0.25 mm 厚的聚碳酸酯膜与尺寸 64 mm x 127 mm x 3.2 mm 的聚碳酸酯板在 105℃的对流加热炉中通宵干燥。KRATON MB1000 膜在 0.25 mm 聚碳酸酯膜和 3.2 mm 厚的聚碳酸酯板之间叠片(stack), 并将 15 组合体放入 Carver 压机中的 64 mm x 127 mm x 3.2 mm 的特氟隆框架中。在约 120℃和 13.79 兆帕压力下加热这一组合体双侧 5 分钟。发现, 这种聚碳酸酯/KRATON/聚碳酸酯结构的平均 90 度剥离力为 1716 牛顿/延米; 在聚碳酸酯和 KRATON 之间界面处发生破坏。

实施例 31

如实施例 30 干燥 KRATON MB1000 膜和双酚 A 聚碳酸酯膜。于在 70℃ 20 通宵干燥尺寸 64 毫米 x 127 毫米 x 3.2 毫米的 ESCORENE PP8224 板。在 0.25 毫米聚碳酸酯薄膜和 3.2 毫米厚 ESCORENE 板之间层叠 KRATONMB1000 膜, 并且将该组合体置于 Carver 压机中 64 毫米 x 127 毫米 x 3.2 毫米的特氟隆框架内。在约 120℃和 13.79 兆帕压力下双侧加热该 25 组合体 5 分钟。发现此聚碳酸酯/KRATON/ESCORENE 结构的平均 90 度剥离力为 1786 牛顿/延米。

实施例 32-34

得自 Kuraray Co.的 HYBRAR H7125(以下记为 HYBRAR)是一种氢化的嵌段共聚物, 其含有聚苯乙烯端嵌段和乙烯基键合的、富含聚异戊二烯的中嵌段。用注塑法制造尺寸 0.16 cm x 10.2 cm x 15.2 cm 的 HYBRAR 膜。将 30 HYBRAR 膜放置在该模具的模腔内, 在 HYBRAR 膜后注塑 OREVAC sPP SM7 -001 或 ESCORENE PP8224、或双酚 A 聚碳酸酯树脂(BPA-PC)。发现

HYBRAR膜很好地粘合在各种基底上。表5列出了90度剥离强度值。在任何情况下，该剥离臂被连续地拉伸而且未观察到破坏。

表5

实施例	材料	剥离强度 (牛顿/延米)	表观破坏模式
32	OREVAC sPP	3450	剥离臂伸长 无脱层
33	ESCORENE PP8224	3047	剥离臂伸长 无脱层
34	BPA-PC	2977	剥离臂伸长 无脱层

5 实施例 35-37

10 粘合的环境稳定性测试：如实施例32-34制备多层制品，并在各种温度和湿度条件下进行全循环的抗裂性能试验。每个全循环涉及连续在84℃下保持样品24小时，并在38℃和98%相对湿度下保持16小时，在负29℃下6小时，并在23℃下2小时。每个样品经受15个周期。在全循环抗裂试验后目视检查全部样品，发现没有宏观脱层或其它涉及膜的损坏。然后将处理过的样品切成2.54厘米×15.2厘米的试验样品，用于90度剥离试验。测得的剥离强度列于表6。结果表明，HYBRAR对sPP、抗冲聚丙烯和BPA-PC的粘合对环境是稳定的，因为粘合强度在全循环抗裂试验规程后仍然很优异。

15 表6

实施例	材料	剥离强度 (牛顿/延米)	表观破坏模式
35	OREVAC sPP	2907	剥离臂伸长 无脱层
36	ESCORENE PP8224	3310	剥离臂伸长 无脱层
37	BPA-PC	2942	剥离臂伸长 无脱层

实施例 38

在 130°C 和 0.69 兆帕对 1.6 毫米厚的 HYBRAR 膜进行 5 分钟的施压注塑，制造 0.64 毫米厚的 HYBRAR 膜。然后用热压机在 130°C 和 1.38 兆帕下
5 经 4 分钟将这种 HYBRAR 膜层压到 0.76 毫米厚的共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯膜组合体的聚碳酸酯侧上。把这种新的膜组合体放置在 4.8 毫米 x 102 毫米 x 102 毫米板模具的模腔中，并且在该 HYBRAR 膜后注塑 ESCORENE PP8224，以便产生一种含有共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯膜组合体、HYBRAR 衔接层和 ESCORENE 基底的多层制品。发现该共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯膜组合体对基底的粘合非常优异。测得的粘合强度为约 7968 牛顿/米。破坏模式是
10 内聚基底、内聚衔接层和界面聚碳酸酯/衔接层的组合。

实施例 39-43

模内装潢：用注塑法制造尺寸 1.6 毫米 x 102 毫米 x 152 毫米的 HYBRAR 7125 膜。将 HYBRAR 膜的单个试样放置在 4.8 毫米 x 102 毫米 x
15 102 毫米板模具的模腔中，并将如表 6 所列的热塑性树脂在该膜后注塑，以便产生一种具有 HYBRAR 层和基底的模内装潢板。测试 90 度的剥离强度；数据列于表 6。所列的这些热塑性树脂显示出对 HYBRAR 膜的优异粘合性。

表 6

实施例	材料	剥离强度 (N/m)	破坏模式
39	NORYL PPX 7112	5709	剥离臂伸长/ 无脱层
40	GELLOY XP4034	4589	剥离臂伸长/ 无脱层
41	CYCOLOY MC8002	4956	剥离臂伸长/ 无脱层
42	CYCOLAC EPBM 3570	4588	剥离臂伸长/ 无脱层
43	CYCOLAC X37	5289	剥离臂伸长/ 无脱层

尽管用典型实施方案举例说明和描述了本发明，但是无意将本发明限于所示的细节，因为可作出各种修改和替换而毫不背离本发明的精神。因而，所属技术领域的专业人员仅仅使用常规实验就可想到本申请所做披露的修改和等同物，而且所有这些修改和等同物应当属于下列权利要求所定义的发明的精神和范围内。本申请中引用的全部专利经参照并入本发明。

5