

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610009065.8

[51] Int. Cl.

B32B 27/34 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

B41M 5/50 (2006.01)

A63C 5/056 (2006.01)

A63C 5/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年10月14日

[11] 授权公告号 CN 100548671C

[22] 申请日 2006.2.17

[21] 申请号 200610009065.8

[30] 优先权

[32] 2005.2.19 [33] DE [31] 102005007663.7

[73] 专利权人 德古萨公司

地址 德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 H·黑格尔 M·拜尔

F·-E·鲍曼

[56] 参考文献

US5437755B 1995.8.1

CN1367203A 2002.9.4

CN1363465A 2002.8.14

EP0622183A2 1994.11.2

CN1434077A 2003.8.6

EP0779084A2 1997.6.18

审查员 于佳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 李连涛

权利要求书2页 说明书8页

[54] 发明名称

可装饰的透明多层膜

[57] 摘要

本发明涉及一种由至少两种不同聚酰胺模塑组合物制成的可装饰的多层膜。该多层膜具有优良的可印刷性、可粘合性和透明性。

1. 一种多层膜，其含下列的层：

I. 由在所选层厚时透明的聚酰胺模塑组合物组成的顶层，以及

II. 由含下列组分的聚酰胺模塑组合物组成的下层：

a) 70-99 重量%的选自下列的聚酰胺：

α) 可由含 6、7、8、9、10、11 或 12 个碳原子的内酰胺单体或相应的 ω-氨基羧酸制备的聚酰胺，

β) 基于各含 6-18 个碳原子的二胺和二羧酸的聚酰胺，

γ) 可由基于在 α) 和 β) 中所述的聚酰胺之一和二官能低聚烷撑二醇的低聚二官能单元制备的聚酰胺弹性体，

δ) 可由下列组分制备的共聚酰胺：

· 50-99.9 摩尔%的含 6、7、8、9、10、11 或 12 个碳原子的内酰胺单体或相应的 ω-氨基羧酸或由分别含 6-18 个碳原子的线性脂族二胺和线性脂族或芳族二羧酸组成的基本上是等摩尔的混合物，和

· 0.1-50 摩尔%的二胺和二羧酸的组合，其中在计算摩尔含量时二胺或二羧酸总是分别计算，且二胺或二羧酸或其两者与需要时在其它组分中所用的二胺或需要时在其它组分中所用的二羧酸不同，或是内酰胺或相应的 ω-氨基羧，其与主组分中需要时所用的内酰胺或相应的 ω-氨基羧酸不同，

b) 1-30 重量%的共聚物，其含下列单体单元：

α) 20-94.5 重量%的含 2-12 个碳原子的一个或多个 α-烯烃，

β) 5-79.5 重量%的一种或多种丙烯酸化合物，其选自：

- 丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的盐，
- 丙烯酸或甲基丙烯酸与 C₁-C₁₂ 醇的酯，
- 丙烯腈或甲基丙烯腈
- 丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺，

γ) 0-50 重量%的烯属不饱和环氧化物、羧酸酐、羧酸亚酰胺、噁唑啉或噁嗪酮。

2. 权利要求 1 的膜，其特征在于，所述丙烯酸或甲基丙烯酸与 C₁-C₁₂ 醇的酯含游离羟基或环氧基。

3. 权利要求 1 的膜, 其特征在于, 层 I 的厚度为 0.02-1 mm, 层 II 的厚度为 0.02-0.6 mm。

4. 权利要求 1-3 之一的膜, 其特征在于, 该膜是滑雪板或雪橇的上覆层。

可装饰的透明多层膜

技术领域

本发明涉及一种由至少两种不同聚酰胺模塑组合物制成的可装饰的多层膜。

背景技术

部分结晶的聚酰胺模塑组合物可经挤压成膜，并在达1 mm层厚下有优良的透明性。这种膜可通过热升华印刷进行装饰；该膜例如可以约0.05-1 mm的层厚用于装饰雪橇、滑雪板、网球拍、汽车部件、家具、家庭物品等。在M. Beyer和J. Lohmar, *Kunststoffe* 90 (2000) 1, 第98-101页的文章中描述了基于Degussa公司的相应模塑组合物的现有技术。

用于膜装饰的较低成本和通用的方法是丝网印刷。在一种方案中丝网印刷油墨是基于溶剂的油墨。丝网印刷油墨的典型配方是由颜料、添加剂、溶剂和粘合剂混在一起。通过合适选择溶剂可影响油墨在被印刷基体上的粘附性，即通过溶剂对基体（在此情况下为塑料）的溶剂化在基体和油墨膜之间产生直接粘合。因此该溶剂必须与待印刷的基体相适配。

部分结晶聚酰胺由于其优异的耐溶剂性通常不能以含溶剂的丝网印刷油墨实现足够好的印刷。因此例如也由聚酰胺制备丝网印刷织物。

通过降低结晶性如通过引入共聚单体可改进丝网印刷油墨中的溶剂对聚酰胺的可溶剂化程度。此外通过降低结晶性同时改进了透明性。

但在实践中通过引入共聚单体改进聚酰胺膜的可丝网印刷性和透明性的可能性是非常有限的，因为在丝网印刷油墨中的常用的溶剂如硝基稀释剂、乙酸乙酯或甲基乙基酮会导致在改性聚酰胺上的应力裂纹形成。这就导致有害的油墨效应（消光）和导致膜的脆化。特别是脆化在后续加工即由其压制成装饰性制品时会导致膜的机械失效。

发明内容

因此本发明的目的在于研制一种对丝网印刷油墨有优良粘附性的透明膜，同时该膜在装饰或后续加工中不发生脆化。

本发明的目的是通过一种多层膜实现的，该膜含有下列的层：

I. 由在所选层厚下是透明的聚酰胺模塑组合物组成的顶层，以及

II. 由含下列组分的聚酰胺模塑组合物组成的下层：

a) 70-99 重量%，优选 80-98 重量%，特别优选 90-97 重量%的选自下列的聚酰胺：

α) 可由含 6、7、8、9、10、11 或 12 个碳原子的内酰胺单体或相应的 ω-氨基酸制备的聚酰胺，

β) 基于各含 6-18 个碳原子的二胺和二羧酸的聚酰胺，如 PA 6、PA 66、PA 68、PA 610、PA 612、PA 88、PA 810、PA 1010、PA 1012 或 PA 1212，

γ) 可由基于 α) 和 β) 中所述聚酰胺之一 ($M_n=200-10000$ ，优选 600-7000，特别优选 800-5000) 和二官能低聚烷撑二醇 ($M_n=120-6000$ ，优选 200-4000，特别优选 250-2500) 的低聚二官能单元制备的聚酰胺弹性体，

δ) 可由下列组分制备的共聚酰胺：

· 50-99.9 摩尔%，优选 60-99 摩尔%，特别优选 70-98 摩尔%，尤其优选 80-97 摩尔%，更特别优选 85-96 摩尔%或 90-95 摩尔%的含 6、7、8、9、10、11 或 12 个碳原子的内酰胺或相应的 ω-氨基酸或由各含 6-18 个碳原子的二胺和二羧酸组成的基本上是等摩尔的混合物，其中二胺和二羧酸在计算组成时总是分别计算，和

· 0.1-50 摩尔%，优选 1-40 摩尔%，特别优选 2-30 摩尔%，尤其优选 3-20 摩尔%，更特别优选 4-15 摩尔%或 4-10 摩尔%的二胺和二羧酸组成的基本上是等摩尔的混合物，其中二胺或二羧酸或其两者与需要时在其它组分中所用的二胺或需要时在其它组分中所用的二羧酸不同，或是内酰胺或相应的 ω-氨基酸，其与主组分中需要时所应用的内酰胺或相应的 ω-氨

基羧酸不同。二胺和二羧酸在计算组成时也总是分别计算。在可能的实施方案中该二胺或二羧酸或其两者是线性的、分支的、环脂族的或芳族的；

b) 1-30 重量%，优选 2-20 重量%，特别优选 3-10 重量%的共聚物，其含下列单体单元：

α) 20-94.5 重量%的含 2-12 个碳原子的一个或多个 α-烯烃，

β) 5-79.5 重量%的一种或多种丙烯酸化合物，其选自：

- 丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的盐，
- 丙烯酸或甲基丙烯酸与 C₁-C₁₂ 醇的酯，需要时该酯可含游离羟基或环氧基，
- 丙烯腈或甲基丙烯腈，
- 丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺，

γ) 0-50 重量%，优选 0.1-30 重量%，特别优选 0.5-20 重量%的烯属不饱和环氧化物、羧酸酐、羧酸酰亚胺、噁唑啉或噁嗪酮。

层 I 的聚酰胺模塑组合物可以是透明的或半透明的，但其半透明性在所选择的层厚时是透明的。这里透明性意指反位印刷 (Hinterdrucken) 时俯视图可看出足够的轮廓锐度。为此可使用各种已知的透明或半透明的聚酰胺。为确保足够的耐溶剂性和耐应力裂纹性，层 I 的聚酰胺模塑组合物优选是部分结晶的。

层 I 的聚酰胺例如可由下列的单体组合制备：

α) 50-99.9 摩尔%，优选 60-99 摩尔%，特别优选 70-98 摩尔%，尤其优选 80-97 摩尔%，更特别优选 85-96 摩尔%或 90-96 摩尔%的含 6、7、8、9、10、11 或 12 个碳原子的内酰胺或相应的 ω-氨基酸或由分别含 6-18 个碳原子的直链脂族二胺和直链脂族或芳族二羧酸组成的基本上是等摩尔的混合物，其中二胺和二羧酸在计算组成时总是分别计算，和

β) 0.1-50 摩尔%，优选 1-40 摩尔%，特别优选 2-30 摩尔%，尤其优选 3-20 摩尔%，更特别优选 4-15 摩尔%或 4-10 摩尔%的二胺和二羧酸组成的基本上是等摩尔的混合物，其中二胺或二羧酸或其两者与需要时在 α) 中所用的二胺或需要时在 α) 中所用的二羧酸不同，或是内酰胺或相应的 ω-氨基酸，其与需要

时组分 α)中所应用的内酰胺或相应的 ω -氨基羧酸不同。二胺和二羧酸在计算组成时也总是分别计算。在可能的实施方案中该二胺或二羧酸或其两者是线性的、分支的、环脂族的或芳族的。

在这这里的优选实施方案中， α)组分的单体混合物中每单体含平均8-12个，优选9-12个碳原子。

组分 β)中适用的二胺含4-40个碳原子；例如可使用1,6-六亚甲基二胺、2-甲基-1,5-二氨基戊烷、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺或2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二环己基丙烷、1,4-二氨基环己烷、1,4-二(氨基甲基)环己烷、2,6-二(氨基甲基)降冰片烷和3-氨基-3,5,5-三甲基环己胺。也可使用不同二胺的混合物。

组分 β)中适用的二羧酸也含4-40个碳原子；例如可使用己二酸、2,2,4-三甲基己二酸或2,4,4-三甲基己二酸、壬二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸、环己烷-1,4-二羧酸、4,4'-二羧基二环己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二羧基二环己基甲烷、4,4'-二羧基二环己基丙烷和1,4-二(羧甲基)环己烷。也可使用不同二羧酸的混合物。

其它适用的内酰胺或相应的 ω -氨基羧酸是含6、7、8、9、10、11或12个碳原子的内酰胺或相应的 ω -氨基羧酸。

适于层I的聚酰胺的其它实例是可由下列组分制备的聚酰胺：

- 含6-14个碳原子的脂族线性二羧酸，和
- 由下列组成的二胺组分：
 - a) 35-60摩尔%的反,反-二(4-氨基环己基)甲烷，和
 - b) 65-40摩尔%的其它脂族、环脂族、芳脂族或芳族二胺。

这类聚酰胺公开于EP 0619336 A2，引此作为参考。特别是使用二(4-氨基环己基)甲烷的异构体混合物作为二胺组分。

层I的模塑组合物也可以是由不同的相互相容的聚酰胺组成的混合物，例如由PA 12和PA 1012或由无定形的和部分结晶的聚酰胺组成的混合物。例如由PA 66和PA 6IT组成的混合物是适用的，该混合物在合适混合比下是透明的和部分结晶的。PA 6IT是由六亚甲基二胺、间苯二酸和对苯二酸组成的共聚酰胺。

层I的模塑组合物优选是部分结晶的，其微晶熔点 T_m 为100-270

℃, 优选 120-220℃, 特别优选 140-200℃. 该模塑组合物的熔融焓优选至少为 10 J/g, 特别优选至少为 15 J/g, 至少为 20 J/g, 至少为 25 J/g, 至少为 30 J/g, 至少为 35 J/g, 至少为 40 J/g, 至少为 45 J/g, 至少为 50 J/g, 至少为 55 J/g. T_m 和熔融焓是按 ISO 11357 用 20 K/min 的加热率在第二加热曲线中通过 DDK 测定的.

层 I 的厚度通常为 0.02-1 mm, 优选 0.05-0.8 mm, 特别优选 0.1-0.6 mm, 更特别优选 0.2-0.5 mm, 尤其特别优选 0.3-0.5 mm.

层 II 的聚酰胺或共聚酰胺和聚酰胺弹性体及其制备是现有技术.

如 II. a) α) 的聚酰胺优选基于含 8、9、10、11 或 12 个碳原子的单体.

如 II. a) β) 聚酰胺含优选平均为 8-12 个碳原子和特别优选 9-12 个碳原子的单体单元.

如 II. a) γ) 的聚酰胺可特别是聚醚酰胺或聚醚酯酰胺. 该聚醚酰胺可由含两个羧端基的聚酰胺单元和含两个氨基端基的低聚烷撑二醇制备, 或可由含两个氨基端基的聚酰胺单元和含两个羧端基的低聚烷撑二醇制备. 相应地聚醚酯酰胺可通过含两个羧端基的聚酰胺单元和含两个羟端基的低聚烷撑二醇的反应制备. 在低聚烷撑二醇中, 亚烷基通常是指亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丁基或 1,4-亚丁基, 该低聚烷撑二醇可以是均聚物或共聚物. 在优选实施方案中, 该低聚烷撑二醇的每个氧原子具有平均大于 2.3 个碳原子. 适用的聚酰胺弹性体例如可参考 EP 1329481 A2、DE-OS 10333005 以及其中所提到的文献.

如 II. a) δ) 的聚酰胺中, 主组分的单体单元含平均优选 8-12 个碳原子和特别优选 9-12 个碳原子.

第二组分中适用的二胺含 4-40 个碳原子; 例如可使用 1,6-六亚甲基二胺、2-甲基-1,5-二氨基戊烷、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺或 2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二环己基丙烷、1,4-二氨基环己烷、1,4-二(氨基甲基)环己烷、2,6-二(氨基甲基)降冰片烷和 3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺. 也可使用不同二胺的混合物.

第二组分中适用的二羧酸也含 4-40 个碳原子; 例如可使用己二酸、2,2,4-三甲基己二酸或 2,4,4-三甲基己二酸、壬二酸、癸二酸、1,12-

十二烷二酸、环己烷-1,4-二羧酸、4,4'-二羧基二环己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二羧基二环己基甲烷、4,4'-二羧基二环己基丙烷和 1,4-二(羧甲基)环己烷。也可使用不同二羧酸的混合物。

当然该层 II 的模塑组合物也可含任意混合比的聚酰胺混合物, 例如 α) 和 β) 型 (如 PA 12 和 PA 1012)、 α) 和 γ) 型、 β) 和 γ) 型或 δ) 和 γ) 型的混合物。

如 II.b) 的共聚物例如是由下列单体组成, 但下面的列举并非穷尽:

a) α -烯烃, 如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯或 1-十二碳烯;

b) 丙烯酸、甲基丙烯酸或其盐, 如以 Na^+ 或 Zn^{2+} 作为相反离子的盐; 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸-4-羟丁酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-丁基丙烯酰胺、N-羟基乙基丙烯酰胺、N-丙基丙烯酰胺、N-丁基丙烯酰胺、N-(2-乙基己基)丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、N-羟乙基甲基丙烯酰胺、N-丙基甲基丙烯酰胺、N-丁基甲基丙烯酰胺、N,N-二丁基甲基丙烯酰胺、N-(2-乙基己基)甲基丙烯酰胺;

c) 乙烯基环氧乙烷、烯丙基环氧乙烷、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、马来酸酐、乌头酸酐、衣康酸酐、由这些酸酐经与水反应形成的二羧酸; 马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、乌头酰亚胺、N-甲基乌头酰亚胺、N-苯基乌头酰亚胺、衣康酰亚胺、N-甲基衣康酰亚胺、N-苯基衣康酰亚胺、N-丙烯酰己内酰胺、N-甲基丙烯酰己内酰胺、N-丙烯酰月桂内酰胺、N-甲基丙烯酰月桂内酰胺、乙烯基噁唑啉、异丙烯基噁唑啉、烯丙基噁唑啉、乙烯基噁嗪酮或异丙烯基噁嗪酮。在应用丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯时, 这些均同时也可

作为丙烯酸化合物 b) 起作用, 以致在足够量的 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯时可不需含其它丙烯酸化合物。

在这一特定的实施方案中, 该共物聚具有下列组成:

a) 20-94.5 重量%的一种或多种含 2-12 个碳原子的 α -烯烃,

b) 0-79.5 重量%的一种或多种选自下列的丙烯酸化合物:

- 丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的盐,
- 丙烯酸或甲基丙烯酸与 C_1 - C_{12} 醇的酯,
- 丙烯腈或甲基丙烯腈,
- 丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,

c) 0.5-80 重量%的含环氧基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,

其中 b) 和 c) 的总和至少为 5.5 重量%。

此外, 该共聚物可含少量其它共聚的单体, 只要这些共聚的单体对共聚物的特性无明显损害, 这些单体如马来酸二甲酯、富马酸二丁酯, 衣康酸二乙酯或苯乙烯。

这种共聚物的制备属现有技术。其大量不同类型可作为市售产品购得, 例如 LOTADER® (Elf Atochem; 乙烯/丙烯酸酯/三元组分或乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯)。

层 II 的厚度通常为 0.02-0.6 mm, 优选 0.05-0.4 mm, 特别优选 0.1-0.3 mm, 尤其优选 0.1-0.2 mm。所述模塑组合物在此厚度下具有良好的透明性。

层 I 和层 II 的模塑组合物可含其它添加剂, 只要这些添加剂对透明性无明显损害, 这些添加剂如橡胶 (例如等折光指数的丙烯酸橡胶) 以及以适于聚酰胺模塑组合物的常用量加入的通常的助剂和添加剂, 如稳定剂、滑润剂、色料或成核剂, 其宜选自纳米级填料和可与在模塑组合物中存在的羧基起反应的金属盐、金属氧化物或金属氢氧化物。

此外, 所述膜还可含其它层, 如用于在基底上粘附或用于在多层膜结构内粘结的粘附促进层。如对耐划刻性有高要求时还可设置覆盖层, 如可能还可设置保护层如基于聚氨酯的清漆。需要时也可用装配膜覆盖, 制成成品后再将装配膜揭去。

本发明的膜的特征在于可通过印刷进行装饰, 优选在层 II 朝外的面上经丝网印刷或胶版印刷。

该膜例如可用作防污膜、防紫外线膜、防气候影响膜、防化学试剂膜或防磨损膜；用作车辆、家庭、地板、隧道、帐篷和建筑的阻挡膜或用作如运动器械上涂层的装饰载体；汽车、船、家庭或建筑上的内装饰或外装饰。膜与基底的内聚结合例如可通过胶粘、压制、层压、共挤压或注模来产生。为达到改进粘附，该膜例如可经火焰或等离子体预处理。

在优选实施方案中，本发明的膜可用作各类滑雪板用具如滑雪板或雪橇的上覆层。

以下列实施例阐明本发明。

实施例

对比实施例 1:

由月桂内酰胺（85 摩尔%）、异佛尔酮二胺（7.5 摩尔%）和 1,12-十二烷二酸（7.5 摩尔%）组成的微晶熔点 T_m 为 163°C 的共聚酰胺的 0.4 mm 厚的单膜对丝网印刷油墨和环氧树脂粘合剂组合物显示出良好的粘附性以及具有良好的透明性。但该膜在印刷或在用粘合剂组合物处理时会发脆。

对比实施例 2:

由 66.5 重量%的 T_m 为 171°C 的由数均分子量约为 4300 的 PA 12 嵌段和数均分子量约为 1000 的低聚四氢呋喃嵌段组成的聚醚酯酰胺、28.5 重量%的 PA 12 和 5 重量%的其丙烯酸含量为 15 重量%的乙烯/丙烯酸共聚物（ESCOR® 5200, Exxon Mobil Chemicals 公司）组成的模塑组合物的 0.4 mm 厚的单膜对丝网印刷油墨和环氧树脂粘合剂组合物显示出良好的粘附性以及印刷或在用粘合剂组合物处理时完全不发脆。但该膜的透明性最多是“及格”。

实施例 1:

由对比实施例 1 的共聚酰胺（层厚 0.3 mm）以及对比实施例 2 的模塑组合物（层厚 0.1 mm）制备双层膜。该膜具有良好的透明性，经丝网印刷和用环氧树脂粘合剂组合物粘合后（两者均在对比实施例 2 的模塑组合物的面上进行），显示出对丝网印刷油墨和环氧树脂粘合剂组合物有良好的粘附性并完全不发脆。

这些实施例表明，用本发明的多层膜一方面可达到在可印刷性和可粘合性之间的优异兼容，另一方面又具有透明性。