



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105073414 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201480013387. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 04. 02

B32B 27/08(2006. 01)

(30) 优先权数据

B32B 27/30(2006. 01)

61/807, 916 2013. 04. 03 US

B32B 27/32(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/032609 2014. 04. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/165558 EN 2014. 10. 09

(71) 申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科伦布

(72) 发明人 C·C·克莱伯 F·梅尔曼

T·H·理查兹 C·W·里塞尔

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 乐洪咏 沙永生

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

多层聚合物结构

(57) 摘要

本发明涉及多层聚合物结构,该多层聚合物结构具有基于聚烯烃的层、基于丙烯酸或其他极性聚合物的层、以及在该聚烯烃与基于极性聚合物的层之间并且相邻于二者的结系层。每个层可以包含多个子层。本发明具体地涉及用来将该聚烯烃和该极性聚合物层粘合在一起的结系层的组成。该多层结构可以含有多于三个层,极性聚合物层位于该基于聚烯烃的层的每一侧上,并且可以通过本领域已知的任何方法制得。该多层结构显示出优异的结构完整性、优异的表面外观、高冲击强度、高刮擦耐受性、以及优异的UV辐射耐受性。

1. 一种多层热成形结构, 该结构包含:

a) 至少一个基于聚烯烃的层,

b) 至少一个基于极性聚合物的层, 以及

c) 至少一个结系层, 该结系层具有大于 50MPa 的如根据 ASTM D638 (类型 I 八字抗拉试块) 测量的拉伸模量, 其中所述结系层不包含苯乙烯嵌段共聚物与含丙烯腈的化合物的共混物,

其中该结系层是直接邻近于、粘附于、并且在基于聚烯烃的层与该基于极性聚合物的层之间。

2. 如权利要求 1 所述的多层热成形结构, 其中所述结系层具有大于 200MPa 的拉伸模量。

3. 如权利要求 1 所述的多层热成形结构, 其中所述结系层具有大于 500MPa 的拉伸模量。

4. 如权利要求 1 所述的多层热成形结构, 其中所述极性聚合物选自由以下各项组成的组: 基于丙烯酸的聚合物、基于苯乙烯的聚合物、聚酯、聚碳酸酯、聚偏二氟乙烯、和热塑性聚氨酯 (TPU)、以及它们的相容的混合物。

5. 如权利要求 4 所述的多层热成形结构, 其中所述极性聚合物是基于丙烯酸的聚合物。

6. 如权利要求 1 所述的多层热成形结构, 其中所述基于聚烯烃的层是热塑性聚烯烃。

7. 如权利要求 1 所述的多层热成形结构, 其中所述结系层选自由以下各项组成的组中的一种或多种: 烯基丙烯酸酯共聚物、烯基乙酸酯共聚物、用酸酐部分接枝的烯属 (共) 聚合物、可以部分或完全呈盐的形式的烯基和 (甲基) 丙烯酸的共聚物、苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯嵌段共聚物与苯乙烯聚合物的共混物、以下两类的共混物 A) 选自以下各项的组的一种或多种聚合物: 烯基丙烯酸酯共聚物、烯基乙酸酯共聚物、用酸酐部分接枝的烯属 (共) 聚合物、可以部分或完全呈盐的形式的烯基和 (甲基) 丙烯酸的共聚物、苯乙烯嵌段共聚物, 与 B) 选自以下各项的一种或多种聚合物或低聚物: 聚烯烃、烯基丙烯酸酯共聚物、聚二烯、聚酯、丙烯酸、以及苯乙烯, 这些聚合物或低聚物可以含有官能部分, 比如环氧树脂、羧酸、羧酸酯、胺、硅氧烷、硅酮、氨基甲酸乙酯、酰胺、酸酐。

8. 如权利要求 1 所述的多层热成形结构, 其中所述结系层包含苯乙烯嵌段共聚物与苯乙烯聚合物的共混物。

9. 如权利要求 8 所述的多层热成形结构, 其中所述苯乙烯聚合物选自苯乙烯-马来酸酐共聚物 (SMA)、以及苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物, 诸如苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯。

10. 如权利要求 1 所述的多层热成形结构, 其中所述结系层包含两种或更多种苯乙烯嵌段共聚物的共混物。

11. 如权利要求 1 所述的多层热成形结构, 其中所述层还包含一种或多种抗冲击改性剂、填充剂、或纤维。

12. 一种多层热成形结构, 该结构包含:

a) 至少一个基于聚烯烃的层,

b) 至少一个基于极性聚合物的层, 以及

c) 至少一个结系层, 该结系层具有大于 300MPa 的如根据 ASTM D638 (类型 I 八字抗拉

试块)测量的拉伸模量,

其中该结系层是直接邻近于、粘附于、并且在该基于聚烯烃的层与该基于极性聚合物的层之间。

13. 如权利要求 12 所述的多层热成形结构,其中所述结系层具有大于 500MPa 的拉伸模量。

14. 如权利要求 12 所述的多层热成形结构,其中所述极性聚合物选自由以下各项组成的组:基于丙烯酸的聚合物、基于苯乙烯的聚合物、聚酯、聚碳酸酯、聚偏二氟乙烯、和热塑性聚氨酯(TPU)、以及它们的相容的混合物。

15. 如权利要求 12 所述的多层热成形结构,其中所述极性聚合物是基于丙烯酸的聚合物。

16. 如权利要求 12 所述的多层热成形结构,其中所述基于聚烯烃的层是热塑性聚烯烃。

17. 如权利要求 12 所述的多层热成形结构,其中所述结系层选自由以下各项组成的组中的一种或多种:烯烃丙烯酸酯共聚物、烯烃乙酸酯共聚物、用酸酐部分接枝的烯属(共)聚物、可以部分或完全呈盐形式的烯烃和(甲基)丙烯酸的共聚物、苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯嵌段共聚物与含丙烯腈的化合物的共混物、苯乙烯嵌段共聚物与苯乙烯聚合物的共混物、以下两类的共混物 A) 选自以下各项的组的一种或多种聚合物:烯烃丙烯酸酯共聚物、烯烃乙酸酯共聚物、用酸酐部分接枝的烯属(共)聚物、可以部分或完全呈盐的形式的烯烃和(甲基)丙烯酸的共聚物、苯乙烯嵌段共聚物,与 B) 选自以下各项的一种或多种聚合物或低聚物:聚烯烃、烯烃丙烯酸酯共聚物、聚二烯、聚酯、丙烯酸、以及苯乙烯,这些聚合物或低聚物可以含有官能部分,比如环氧树脂、羧酸、羧酸酯、胺、硅氧烷、硅酮、氨基甲酸酯、酰胺、酸酐。

18. 如权利要求 12 所述的多层热成形结构,其中所述结系层包含苯乙烯嵌段共聚物与苯乙烯聚合物的共混物。

19. 如权利要求 12 所述的多层热成形结构,其中所述苯乙烯聚合物选自苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)、以及苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物,诸如苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯。

20. 如权利要求 12 所述的多层热成形结构,其中所述结系层包含两种或更多种苯乙烯嵌段共聚物的共混物。

21. 一种用于形成如权利要求 1 所述的多层结构的方法,该方法包括以下步骤:将所述基于聚烯烃的层、所述结系层和所述聚聚合物层一起共挤出、层压、热成形、注射模制、或吹塑模制以形成多层结构。

多层聚合物结构

发明领域

[0001] 本发明涉及多层聚合物结构,该多层聚合物结构具有基于聚烯烃的层、基于丙烯酸或其他极性聚合物的层、以及在该聚烯烃与基于极性聚合物的层之间并且相邻于二者的结系层(tie-layer)。每个层可以包含多个子层。本发明具体地涉及用来将该聚烯烃和该极性聚合物层粘合在一起的结系层的组成。该多层结构可以含有多于三个层,极性聚合物层位于该基于聚烯烃的层的每一侧上,并且可以通过本领域已知的任何方法制得。该多层结构显示出优异的结构完整性、优异的表面外观、高冲击强度、高刮擦耐受性、以及优异的UV辐射耐受性。

[0002] 发明背景

[0003] 多层聚合物结构可用于利用不同聚合物的特性。发现多层结构(或片材)在许多行业中的零件中使用,包括汽车;通信诸如电话、收音机、TV、录音带等;电动工具;家电;商用机器;玩具;家具;医疗器械,建筑与结构等。当制备多层结构时,这些结构的层必须彼此牢固地粘附。如果该结构的各个层不彼此粘附,可以使用特种粘合剂或在其他情况下结系层来使多层结构的这些层连接在一起。

[0004] 本发明的多层结构可以通过本领域中可供使用的任何方法,诸如通过共挤出技术、层压技术、热成形、注射模制、吹塑模制,或它们的任意组合来制造。共挤出是其中两种或更多种熔融的聚合物组合物通过进料模口或可替代地通过多歧管模口同时挤出以形成每一层具有不同的功能特性的层状结构的方法。进料模口可用于在单一的过程中向多歧管模口进料,以提供在多层结构的制造中的优异的柔性。层压是通过使用粘合剂、或通过热和压力的组合使预制的片材或薄膜层,或预制的并挤出的片材或薄膜层结合在一起的过程。可替代地,热熔体层压或热层压使两个或更多个熔融的聚合物层在挤出模口外会聚在一起,通常在压辊中或在辊堆叠体的顶部辊处。

[0005] 由不同的聚合物组合物的共混物形成的多层结构在现有技术中是已知的。此类多层结构的实例包括在美国专利号 5,264,280、5,374,680 和 5,385,781 中披露的那些。总体来说,这些专利参考文献披露了包含烯属内芯层和帽层的多层结构,这些帽层包含乙烯基芳香族化合物,诸如聚苯乙烯。

[0006] 以丙烯酸层盖帽的聚烯烃基层、并且尤其是热塑性聚烯烃(TPO)提供了TPO的强度和低成本价值与丙烯酸帽层的耐气候的和吸引人的外观的优异的组合。不幸的是,非极性的TPO和极性的丙烯酸不能很好地彼此粘附,并且必须找到可以将这些层粘附在一起的结系层。US 6,455,171、US 6,420,050、以及US 2008/0220274披露了提供烯属内芯层的物理特性以及丙烯酸帽层的刮擦耐受性和化学耐受性特性的多层结构。所披露的结系层或者是烯属丙烯酸酯共聚物,或者是乙烯基芳香族单体与脂肪族共轭二烯、部分氢化的二烯、或烯属单体的嵌段共聚物。US 7,740,951披露了基于烯属的基底、丙烯酸帽层、以及使用苯乙烯嵌段共聚物与含丙烯腈的化合物的共混物的结系层。

[0007] 还已经描述了特定的环氧树脂官能化的聚烯烃-丙烯酸共聚物作为提供对于烯属和丙烯酸层二者的良好粘附性的结系层(US 6,455,171、US 6,420,050、和US

2008/0220274),然而存在于这些类型的材料中的凝胶导致了不可接受的表面外观的结构。

[0008] WO 2013025739 描述了包含两种聚合物或低聚物的共混物的结系层以及包含高抗冲聚苯乙烯、用酸酐部分接枝的烯属(共)聚物、以及烯烃和(甲基)丙烯酸的共聚物的结系层。据说,所描述的结系层提供了对于基于聚烯烃的层和基于极性共聚物的层二者的良好的粘附性。

[0009] 现有技术的结系层描述了如通过在周围条件下剥离试验测量的粘附性。然而,大多数应用要求在应力条件以及温度和相对湿度的广泛范围内的工作零件的良好的总体粘附性。总体上,在现有技术中描述的结系层是显示出低模量的弹性体材料,并且在复合应力环境中(例如,剪切力)或在高温并且以及化湿度下导致失败表现。出人意料地,已经发现所选择的具有高模量的结系层组合在应力条件、温度和相对湿度的广泛范围内提供了对于基于聚烯烃的层和基于极性聚合物的层二者的良好的整体粘附性。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及多层热成形的结构,该结构包含:

[0012] a) 至少一个基于聚烯烃的层,

[0013] b) 至少一个基于极性聚合物的层,以及

[0014] c) 至少一个结系层,该结系层具有根据 ASTM D638(类型 I 八字抗拉试块(dogbone))测量的在周围温度下大于 50MPa 的拉伸模量,其中该结系层不是苯乙烯嵌段共聚物和含有丙烯腈化合物的共混物,并且其中该结系层直接邻近并且粘附于、并且在该基于聚烯烃的层与该基于极性聚合物的层之间。

[0015] 本发明还涉及多层热成形的结构,该结构包含:

[0016] a) 至少一个基于聚烯烃的层,

[0017] b) 至少一个基于极性聚合物的层,以及

[0018] c) 至少一个结系层,该结系层具有根据 ASTM D638(类型 I 八字抗拉试块)测量的在周围温度下大于 300MPa 的拉伸模量,其中该结系层直接邻近并且粘附于、并且在该基于聚烯烃的层与该基于极性聚合物的层之间。

[0019] 本发明还涉及用于形成具有列出的多层、热成形结构的物品的方法。

[0020] 发明详细说明

[0021] 本发明涉及多层聚合物结构,该多层聚合物结构具有基于聚烯烃的层、基于极性聚合物的层、以及具有高模量的结系层。该多层结构可以含有三个或更多个层,并且可以通过本领域已知的任何方法来制作。该多层结构可以具有任何给定的几何形状,包括但不限于,平片、棒、或型材。该多层结构显示出优异的结构完整性、优异的表面外观、高冲击强度、高刮擦耐受性、以及优异的 UV 辐射耐受性。

[0022] 除非另外指明,否则如在此使用的所有百分比都是作为重量百分比给出的并且所有分子量都是如根据 GPC 测量的重均分子量。将描述的所有美国专利通过引用结合在此。

[0023] 基于聚烯烃的层

[0024] 基于聚烯烃的层(在此也称为基底层)比结合的一个或多个基于丙烯酸的层和一个或多个结系层厚。它可以含有一个或多个不同的聚烯烃层。该聚烯烃层还可以存在于另一个基底上,其条件是该聚烯烃层将直接与该结系层接触。在半结晶或结晶烯烃聚合物中所用的聚烯烃可以是包含一个或多个烯烃单体单元的均聚物、共聚物、三聚物、或它们的

混合物等。在基于聚烯烃的层中,这些聚烯烃通常存在的量是按重量计从 30% 至 100%,优选至少 55%,并且更优选按重量计至少 60%。本发明的聚烯烃排除了环烯烃共聚物 (COC)。

[0025] 在本发明中优选 α -烯烃或 1-烯烃的聚合物,并且这些 α -烯烃可以含有从 2 至约 20 个碳原子。优选含有 2 至约 6 个碳原子的 α -烯烃。因此,这些烯烃聚合物可以衍生自以下烯烃,如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、4-乙基-1-己烯等。聚烯烃的实例包括聚丙烯、聚乙烯、以及乙烯-丙烯共聚物。

[0026] 在一个实施例中,这些聚烯烃包括聚丙烯和乙烯-丙烯聚合物。丙烯聚合物在结构上可以是半结晶的或结晶的。如根据凝胶渗透色谱法测量的,丙烯聚合物的数均分子量优选地为高于约 10,000 并且更优选地为高于约 50,000。此外,优选的是在一个实施例中表观结晶熔点是高于约 75°C,并且优选在约 75°C 与约 250°C 之间。在本发明中有用的丙烯聚合物是本领域技术人员众所周知的并且许多是可商购的。热塑性聚烯烃 (TPO) 是优选的基底层。

[0027] 在一个实施例中,本发明的多层结构含有两个或更多个基底层。

[0028] 基于极性聚合物的层

[0029] 本发明的多层结构含有至少一个极性聚合物层。极性聚合物层聚合物包括,但不限于,基于丙烯酸酯的聚合物、基于苯乙烯的聚合物、聚酯、聚碳酸酯、聚偏二氟乙烯、以及热塑性聚氨酯 (TPU)、或它们的相容的混合物。优选的极性层聚合物是基于苯乙烯的、以及基于丙烯酸的聚合物。

[0030] 该基于丙烯酸的层包含丙烯酸聚合物。如在此所使用的“丙烯酸聚合物”,是指包括由甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷基酯单体形成的聚合物、共聚物、以及三聚物,以及它们的混合物。甲基丙烯酸烷基酯单体优选是甲基丙烯酸甲酯,它可以构成从百分之 50 到百分之百的单体混合物。0 至 50% 的其他丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体或其他烯键式不饱和单体,包括但不限于苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、以及交联剂,在低水平下也可能存在于该单体混合物中。适合的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯共聚单体包括但不限于丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯以及甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯以及甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异辛酯以及丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯以及甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八酯以及甲基丙烯酸十八酯、丙烯酸异冰片酯以及甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸甲氧乙酯以及甲基丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸 2-乙氧乙酯以及甲基丙烯酸 2-乙氧乙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯以及甲基丙烯酸二甲氨基乙酯单体。烷基(甲基)丙烯酸类例如甲基丙烯酸以及丙烯酸对于该单体混合物可以是有用的。最优选地,该丙烯酸类聚合物是具有 70-99.5 重量百分比的甲基丙烯酸甲酯单元以及从 0.5 到 30 重量百分比的一种或多种 C_{1-8} 直链或支链丙烯酸烷基酯单元的共聚物。

[0031] 在一个实施例中,该丙烯酸聚合物具有根据凝胶渗透色谱法测量的在 50,000g/mol 与 500,000g/mol 之间、优选地从 75,000g/mol 到 150,000g/mol 之间的重均分子量。该丙烯酸聚合物的分子量分布可以是单峰的、或多峰的,具有高于 1.5 的多分散性指数。

[0032] 在一个实施例中,该丙烯酸聚合物含有至少 20% 的甲基丙烯酸丁酯共聚单体。在另一个实施例中,该基于丙烯酸的层是丙烯酸聚合物以及 5wt% 至 80wt%、优选地 10wt% 至 40wt% 的聚偏二氟乙烯聚合物或共聚物的共混物。

[0033] 基于苯乙烯的聚合物包括但不限于,聚苯乙烯、高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)、丙烯

腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯 (ASA) 共聚物、苯乙烯丙烯腈 (SAN) 共聚物、甲基丙烯酸酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (MABS) 共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段 (SBS) 共聚物和它们的部分或完全氢化的衍生物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯 (SIS) 嵌段共聚物和它们的部分或完全氢化的衍生物、苯乙烯-马来酸酐共聚物 (SMA)、以及苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物诸如苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物 (S/MMA)。优选的苯乙烯共聚物是 ASA。本发明的苯乙烯聚合物可通过本领域中已知的方法来制造, 这些方法包括乳液聚合、溶液聚合、以及悬浮聚合。本发明的苯乙烯共聚物具有至少百分之 10、优选至少百分之 25 的苯乙烯含量。

[0034] 在一个实施例中, 该极性聚合物具有如通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量的在 50,000g/mol 与 500,000g/mol 之间、并且优选地从 75,000g/mol 与 150,000g/mol 的重量平均分子量。该丙烯酸聚合物的分子量分布可以是单峰的、或多峰的, 具有高于 1.5 的多分散性指数。

[0035] 可以使用该极性聚合物层作为帽原料层, 该帽原料层覆盖在基于聚烯烃的层上、由该结系层粘附。

[0036] 在一个实施例中, 本发明的多层结构含有两个或更多个极性聚合物层, 以及两个或更多个结系层, 如极性聚合物 / 结系层 / 基于聚烯烃的聚合物 / 结系层 / 极性聚合物的五层结构。在其中在彼此不相邻的层使用多个极性聚合物层和 / 或多个结系层的结构中, 这些基于极性聚合物的层和结系层中的每一个可以具有相同的或不同的组成, 尽管在优选的实施例中, 这些多个极性聚合物和结系层是相同的。在另一个实施例中, 这些极性聚合物层可以由彼此直接接触的两个或更多个极性聚合物层构成。该极性聚合物层还可以具有粘附在背离该结系层和基于聚烯烃的基底层的一侧上的聚合物的薄层。该薄的保护层可以包括另一个含有高水平的添加剂 (诸如 UV 辐射封阻剂) 的极性聚合物层。该薄的保护层还可以是氟聚合物, 比如聚偏二氟乙烯层、聚偏二氟乙烯和丙烯酸聚合物的共混物。

[0037] 结系层

[0038] 本发明的结系层具有如根据 ASTM D638 (类型 I 八字抗拉试块) 在周围温度下测量的大于 50MPa 的拉伸模量, 优选地大于 100MPa、更优选地大于 150MPa、甚至更优选地大于 200MPa、甚至更优选地大于 250MPa、更优选地大于 300MPa、更优选地大于 350MPa、甚至更优选地大于 400MPa、更优选地大于 500MPa、并且最优选地大于 500MPa。该结系层的组成不限于任何特定的化学物, 其条件是该结系层具有所要求的高模量、并且该结系层有效粘附于该基于聚烯烃的基底和极性聚合物层上。

[0039] 在一个实施例中, 该结系层可以由两个或更多个相邻层组成, 每一个层具有所要求的高模量。

[0040] 如在此使用的“低聚物”, 是指包括具有如根据凝胶渗透色谱法测量的 200g/mol 至 20,000g/mol 的重量平均分子量的有机分子。如在此使用的“聚合物”, 是指包括具有如根据凝胶渗透色谱法测量的高于 20,000g/mol、优选地高于 50,000g/mol 的重量平均分子量的有机分子。如在此使用的苯乙烯嵌段共聚物, 是指包括乙烯基芳香族单体与脂肪族共轭二烯的嵌段共聚物 (它可以是部分或完全氢化的二烯, 并且其中该二烯可以是官能化的)。

[0041] 虽然本发明的结系层的化学组成不是特别限制的, 优选的结系层组合物包括但不

限于以下各项的一种或多种：烯烴丙烯酸酯共聚物、烯烴乙酸酯共聚物、用酸酐部分接枝的烯属（共）聚物、可以部分或完全呈盐形式的烯烴和（甲基）丙烯酸的共聚物、苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯嵌段共聚物与含丙烯腈的化合物的共混物、苯乙烯嵌段共聚物与苯乙烯聚合物的共混物、以下两类的共混物 A) 选自以下各项的组的一种或多种聚合物：烯烴丙烯酸酯共聚物、烯烴乙酸酯共聚物、用酸酐部分接枝的烯属（共）聚物、可以部分或完全呈盐的形式的烯烴和（甲基）丙烯酸的共聚物、苯乙烯嵌段共聚物，与 B) 选自以下各项的一种或多种聚合物或低聚物：聚烯烴、烯烴丙烯酸酯共聚物、聚二烯、聚酯、丙烯酸、以及苯乙烯，这些聚合物或低聚物可以含有官能部分，比如环氧树脂、羧酸、羧酸酯、胺、硅氧烷、硅酮、氨基甲酸乙酯、酰胺、酸酐。

[0042] 当结系层包含可以部分或完全处于盐形式的烯烴与甲基丙烯酸的共聚物时，该盐阳离子优选地选自钠、钾、钙、锌、锂、镁、以及钡的组。

[0043] 该结系层组合物的烯烴丙烯酸酯共聚物可以通过本领域中已知的任何方法来制备，包括但不限于高压釜和管式反应器，并且可以具有组成和分子量的均相或非均相分布。

[0044] 在一个实施例中，该结系层组合物包含具有小于约 50 重量%的结合的乙烯基芳香族单体的苯乙烯嵌段共聚物和具有大于约 60 重量%的结合的乙烯基芳香族单体的嵌段共聚物的共混物。

[0045] 在另一个实施例中，该结系层组合物包含具有非氢化或部分氢化的结合的二烯单体的苯乙烯嵌段共聚物和具有大部分氢化的或完全氢化的结合的二烯单体的嵌段共聚物的共混物。

[0046] 在该结系层中具有聚烯烴的一个实施例中，该聚烯烴代表小于 50% 的该结系层组合物。如在此使用的聚烯烴，是指包括一种或多种烯属单体单元的均聚物、共聚物、以及三元共聚物，该一种或多种烯属单体单元包括但不限于乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、辛烯、癸烯。聚烯烴的实例是聚丙烯、聚乙烯、以及乙烯-丙烯共聚物。

[0047] B) 的丙烯酸或苯乙烯聚合物可以是相同或不同于该基于极性聚合物的层之一的丙烯酸或苯乙烯聚合物。在该结系层中的极性聚合物组合物的重量平均分子量将优选地等于或小于在该基于丙烯酸的层中的丙烯酸的分子量。

[0048] A) 的烯烴丙烯酸酯共聚物可以通过本领域的任何已知方法制得，包括但不限于高压釜和管式反应器，并且可以具有组成和分子量的均相或非均相分布。

[0049] 在一个实施例中，该结系层组合物包含 A) 乙烯基芳香族单体与脂肪族共轭二烯（该脂肪族共轭二烯可以是部分或完全氢化的二烯并且其中该二烯可以是官能化的）的一种或多种嵌段共聚物与 B) 一种或多种基于苯乙烯的聚合物的共混物。优选的基于苯乙烯的聚合物是苯乙烯-马来酸酐共聚物（SMA）、以及苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物，诸如苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯。

[0050] 在一个实施例中，B) 是脂肪族聚酯，比如聚乳酸。

[0051] 在另一个实施例中，B) 是丙烯酸聚合物，优选地具有低于 200,000g/mol、更优选地低于 100,000g/mol、并且最优选地低于 80,000g/mol 的重量平均分子量的丙烯酸聚合物。

[0052] 在另一个实施例中，B) 是含有共价结合的官能部分的聚合物或低聚物材料。官

能部分包括但不限于环氧树脂、羧酸、羧酸酯、酸酐、酰胺、硅氧烷、硅酮、氨基甲酸乙酯、以及氨基。这种材料的重量平均分子量是优选地低于 20,000g/mol、更优选地低于 10,000g/mol。

[0053] 在另一个实施例中, B) 是与 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯或 (甲基) 丙烯酸单体 (例如来自巴斯夫 (BASF) 的 JONCRYL) 共聚的 (甲基) 丙烯酸酯和 / 或苯乙烯的低聚物。

[0054] 这些官能化的低聚物旨在是改进粘附性而非过于挥发性的材料。官能化的低聚物包括例如环氧化的 C₁₈ 烯烃。

[0055] 在一个实施例中, 该结系层含有苯乙烯嵌段共聚物与含丙烯腈化合物的共混物, 优选的是, 该结系层的拉伸模量是大于 300MPa、更优选地大于 350MPa、并且更优选地大于 400MPa、甚至更优选地大于 450MPa、并且最优选地大于 500MPa。

[0056] 在该共混物中 A) 与 B) 的比率是从 20-95 重量百分比、并且优选地 30-85 重量百分比的 A) 相对于 5-80 重量百分比并且优选地 15 至 70wt 百分比的 B)。

[0057] 以上基于极性聚合物的层、基于聚烯烃的基底层和结系层可以含有一种或多种在聚合物领域中使用的类型的抗冲击改性剂、填充剂或纤维、或其他添加剂。抗冲击改性剂的实例包括但不限于, 核-壳粒子以及嵌段或接枝共聚物。添加剂的实例包括, 例如, UV 光抑制剂或稳定剂、润滑剂、热稳定剂、阻燃剂、增效剂、颜料和其他着色剂。在根据本发明的典型的配混的聚合物共混物中采用的填充剂的实例包括滑石、碳酸钙、云母、消光剂、硅灰石、白云石、玻璃纤维、硼纤维、碳纤维、炭黑、颜料 (如二氧化钛), 或它们的混合物。其他聚合物添加剂可以包括聚碳酸酯、聚氨酯、聚砜、聚酰胺、聚烯烃, 包括基于这些聚合物的共聚物 and 三元共聚物, 并且包括直链、支链、嵌段、以及接枝聚合物结构。消光剂的实例包括但不限于, 不同几何结构的交联的聚合物颗粒, 包括在每一层的聚合物组合物中的填充剂和添加剂的量可以从聚合物、添加剂和填充剂的组合重量的约 0.01% 至约 70% 变化。总体上, 从约 5% 至约 45%、从约 10% 至约 40% 的量包括在内。

[0058] 这些填充剂可以用偶联剂来处理以提高填充剂与树脂之间的粘合。例如, 这些填充剂可以用诸如脂肪酸 (例如硬脂酸)、硅烷、马来酸化的聚丙烯等材料来处理。所用的偶联剂的量是有效改善填充剂与树脂之间的粘合的量。

[0059] 该共混物的组分可以通过本领域已知的方法来组合, 包括但不限于干混、溶剂共混、以及在挤出机中熔融混合。组分 A、B、以及任选地 C 可以分别与其他组分之一共混, 然后与一种或多种其他组分共混, 或者所有的组分可以在同一过程中一起共混。

[0060] 在本发明的多层结构中, 该结系层和极性聚合物层的厚度范围为从 0.025mm 至 2.5mm, 并且优选地厚度范围为从 0.05mm 至 1mm。

[0061] 制造

[0062] 本发明的多层结构可以通过本领域中可供使用的任何方法, 诸如通过共挤出技术、层压技术、热成形、注射模制、吹塑模制, 或它们的任意组合来制造。

[0063] 在一个实施例中, 本发明的多层结构使用包括共挤出的方法来制造。共挤出是其中两种或更多种熔融的聚合物组合物通过进料模口或可替代地通过多歧管模口同时挤出以形成每一层具有不同的功能特性的层状结构的过程。进料模口可用于在单一的过程中向多歧管模口进料, 以提供在多层结构的制造中的优异的柔性。

[0064] 在另一个实施例中, 本发明的多层结构使用包括层压的方法来制造。层压是通过

使用粘合剂、或通过热和压力的组合使预制的片材或薄膜层，或预制的并挤出的片材或薄膜层结合在一起的过程。可替代地，热熔体层压或热层压使两个或更多个熔融的聚合物层在挤出模口外会聚在一起，通常在压辊中或在辊堆叠体的顶部辊处。

[0065] 在另一个实施例中，本发明的多层结构使用包括注射模制的方法来制造。合适于制造本发明的多层结构的注射模制方法选自其中将一个或多个层插入到模具中并且将一个或多个附加层注射在该插入的层旁边的插入模制；其中将每个层材料顺序注射到模具中、其中对于每个层模具具有可能不同 (potential indexing) 的多射注塑模制；以及其中通过同一个门或紧密的同位门将所有的层材料顺序注射到固定的模具中使得这些首先射入的材料被随后的材料（球状）膨胀，以形成多层零件的共注射模制。

[0066] 本发明的多层聚合物结构可以或者直接加工成任何几何形状（诸如型材），或者可以首先加工成平面形状并且然后通过任何适合的方法进一步成形为三维零件。例如，热成形是将以薄膜或片材形式的塑料材料加热到其特定的加工温度并通过机械或气动装置针对模具的轮廓将该热并且柔性材料成形的方法。

[0067] 该多层结构可以具有任何给定的几何形状，包括但不限于，平片、棒、或型材。该多层结构显示出优异的结构完整性、优异的表面外观、高冲击强度、高刮擦耐受性、以及优异的 UV 辐射耐受性。

[0068] 实例

[0069] 实例 1-4。制备了一系列具有 TPO 基底（来自美泰高分子 (Mytex Polymers) 的 Metaform 7200）、丙烯酸帽原料（来自阿科玛公司 (Arkema Inc.) 的 Solarkote H300）、以及如在下表 1 中描述的不同结系层的共挤出样品。所有的结系层是可商购的，除了试验性的 PRD940B。Tacrlyl™ 1080 是苯乙烯共聚物而 PRD940B 是丙烯酸甲酯 / 乙烯共聚物。根据 ASTM D638 测量模量。

[0070] 表 1

[0071]

实例	结系层	制造厂商	模量 (MPa)
1	TACRYL 1080	阿科玛公司	593
2	PRD940B	阿科玛公司	18
3	TUFTEC M1911	旭化成化学品公司	20
4	无	-	-

[0072] 每个实例使用三个戴维斯标准挤出机（用于 TPO 基底的 1.25 英寸主挤出机以及两个用于该帽原料和结系层的 1 英寸卫星挤出机）来制备。将这些挤出机连接到三歧管 12 英寸片材模口上。所有的熔融温度是约 210°C。通过将该片材穿过 12 英寸直径的三辊堆叠体来将该片材抛光。每层的大致厚度是 300 微米（帽层）、300 微米（结系层）、以及 2.2mm（基底）。

[0073] 以两种方式进行每个实例的评估。首先，从每个实例样材切下约 25cm 长并且 2.5cm 宽的试样。从该结系层上剥离一小段帽原料。如果这是不可能的，那么将该帽原料和

该结系层从该基底一起剥离。从差（几乎没有难度）到好（需要相当的力量）地定性评估通过从该基底拖拉该帽原料延伸该剥离的难度。这大体上测试了在层之间的粘附性的拉伸强度。为了引入更多的剪切力，将这些样品在末端严重地扭曲以试图诱导层离。此外，从差（易于层离）到好（难）地评估这些结果。

[0074] 下表 2 概述了结果。

[0075] 表 2

[0076]

实例	剥离	扭曲
1	良好	良好
2	良好	差
3	良好	差
4	差	差

[0077] 所测试的材料中，只有高模量的 Tacryl™ 1080 在两个测试中都被判断为“良好”。

[0078] 来自以上实例 1 和 2 的片材样品也使用实验室规模的热成形机来热成形为小零件。将成形的和未成形的片材样品暴露于以下环境循环：

[0079] 表 3

[0080]

85°C, 85%湿度	20 小时
-40°C, 未控制湿度	4 小时

[0081] 将这些样品暴露于该循环持续总共 7 天，这之后对于层离评估这些样品。

[0082] 表 4

[0083]

样品	外观
实例 1, 未成形片材	未改变
实例 1, 成形片材	未改变
实例 2, 未成形片材	未改变
实例 2, 成形片材	在高应力区域中的帽原料的层离

[0084] 实例 1 的高模量防止了蠕变，之后在高压区域的层离。