

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B32B 27/36

B32B 7/12

B32B 31/00

B29C 45/14

B32B 27/06



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02827745.7

[43] 公开日 2005年5月18日

[11] 公开号 CN 1617798A

[22] 申请日 2002.8.28 [21] 申请号 02827745.7

[30] 优先权

[32] 2001.11.30 [33] US [31] 60/334,513

[32] 2002.7.31 [33] US [31] 10/210,746

[86] 国际申请 PCT/US2002/027751 2002.8.28

[87] 国际公布 WO2003/047857 英 2003.6.12

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.30

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 希曼舒·阿斯萨纳 贝思·布里斯特

卢卡·萨吉斯 萨夫瓦特·塔德罗斯

格伦·特里森 王华 周宏毅

克里斯·哈特肖恩 戴维·罗森代尔

保罗·西伯特 李向阳

克里斯托弗·L·海因 爱德华·孔

阿克塞尔·格里姆

西奥多勒斯·J·M·蒂默曼

埃纳穆尔·哈克 杰罗恩·弗沃尔特

亨德里克·C·J·德诺伊杰

格特·博文 埃里克·O·托伊奇

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

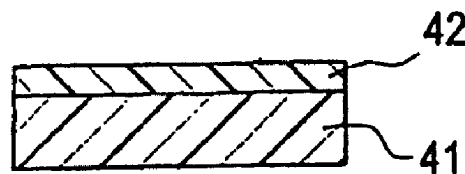
代理人 张平元 赵仁临

权利要求书6页 说明书33页 附图4页

[54] 发明名称 包含芳化间苯二酚聚酯的多层制品及其制备方法

[57] 摘要

包含涂层的多层制品，该涂层包含芳化间苯二酚链成分，其经过任选的中间粘结层粘合到支撑基材上。借助于至少一种选自以下的技术，通过改性多层制品中至少一层的至少部分表面，增强多层制品各层间的附着力：表面胶粘剂处理，表面电晕处理，火焰处理，等离子体表面处理，真空沉积处理，电离辐射，化学表面处理，表面磨蚀处理，及表面纹理化处理。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种形成成型制品的方法，包括紧邻第二树脂形成第一热塑性树脂层，进而形成复合物，及将所述复合物热成型为所述成型制品，其中所述第一层包含芳基化物聚酯聚合物，所述第二树脂包含热成型树脂。

2. 一种具有高质量罩面外观的耐候外表面的制品的制备方法，该方法包括下列步骤：

提供包含芳化间苯二酚聚酯链成分的外层；

在真空成型的设备中，将所述包含芳化间苯二酚聚酯链成分的外层成型为三维形状；

将所述三维形状放置在注模设备的空腔中；以及

在所述包含芳化间苯二酚聚酯链成分的层的后面，将可流动的树脂注入所述注模设备的空腔中，进而得到多层制品。

3. 权利要求2的方法，其中所述可流动的树脂选自芳族聚碳酸酯树脂，ABS树脂，ASA树脂，聚酯，聚苯醚，聚苯醚/聚苯乙烯共混物，共聚酯碳酸酯，聚(二羧酸亚烷基酯)(poly(aklyne dixarboxylate))，聚酰胺，TPO或其共混物。

4. 权利要求2的方法，其中所述包含芳化间苯二酚聚酯链成分的外层在其一个表面上还包括粘着层，且所述可流动的树脂在该附着层的后面注入到所述注模设备的空腔中。

5. 权利要求2的方法，其中所述外层是通过共挤出包含芳化间苯二酚聚酯链成分的材料及选自下列的材料制成的：芳族聚碳酸酯树脂，ABS树脂，ASA树脂，聚酯，聚苯醚，聚苯醚/聚苯乙烯共混物，共聚酯碳酸酯，聚(二羧酸亚烷基酯)，聚酰胺，或其共混物。

6. 权利要求2的方法，其中所述包含芳化间苯二酚聚酯链成分的外层在其一个表面上还包括有色的附着层，且所述可流动的树脂在该有色的附着层的后面注入到所述注模设备的空腔中，由此所述有色的附着层赋予具有耐候外表面的制品表面以彩色的外观。

7. 一种制品，其是根据权利要求2的方法制备的。

8. 一种具有高质量罩面外观的耐候外表面的制品，该制品是通过下面的方法制备的：

- 提供包含芳化间苯二酚聚酯链成分的外层；  
在真空成型的设备中，将所述包含芳化间苯二酚聚酯链成分的外层热成型为三维形状；  
将所述三维形状放置在注模设备的空腔中；以及
- 5 在所述包含芳化间苯二酚聚酯链成分的层的后面，将可流动的树脂注入到所述注模设备的空腔中，进而得到多层制品。
9. 一种用于制备具有高质量罩面外观的耐候外表面的制品的方法，所述方法包括：  
提供包含芳化间苯二酚聚酯链成分的外层；
- 10 将所述外层层压到金属基材上，形成层叠复合材料；  
在真空成型的设备中，将所述层叠复合材料热成型为三维形状；  
将所述三维形状放置在注模设备的空腔中；以及  
在所述热成型的层叠复合材料的金属基材的后面，将可流动的树脂注入到所述注模设备的空腔中，进而得到多层制品。
- 15 10. 权利要求 9 的方法，其中所述金属基材是铬箔或铝箔。
11. 一种制品，其是根据权利要求 9 的方法制备的。
12. 一种制备具有至少两层的复合聚合物薄膜构造的共挤出方法，其中各层中的聚合物彼此熔融粘结，并且其中：a)形成所述各层的聚合物树脂作为单独的物流，给料于薄膜压模的单独通道中，b)聚合物流流入薄膜压模中，
- 20 并且被挤出而形成挤出物，在该挤出物中，所述聚合物流形成具有熔融粘结层的薄膜，改进包括采用芳化间苯二酚聚酯链成分形成所述聚合物薄膜构造的表面层。
13. 权利要求 11 的共挤出方法，其中所述包含芳化间苯二酚聚酯链成分的表面层熔融粘结到包含选自下列材料的粘着层上：芳族聚碳酸酯树脂，
- 25 ABS 树脂，ASA 树脂，聚酯，聚苯醚，聚苯醚/聚苯乙烯共混物，共聚酯碳酸酯，聚(二羧酸亚烷基酯)，聚酰胺，或其共混物。
14. 一种层压板结构，该结构包含紧密地熔粘在第二薄片上的第一薄片，其中所述第一薄片包含芳化间苯二酚聚酯链成分，所述第二薄片独立地由纸、金属、织物或选自以下的树脂制成：芳族聚碳酸酯树脂，ABS 树脂，
- 30 ASA 树脂，聚酯，聚苯醚，聚苯醚/聚苯乙烯共混物，共聚酯碳酸酯，聚(二羧酸亚烷基酯)，聚酰胺或其共混物。

15. 一种将第一层和第二层的表面粘结在一起的胶粘方法，在该方法中，将加热到其熔点以上的热熔融胶粘剂放置在要粘结到一起的表面之间，将所述表面装配在一起，并将该装配物冷却到室温，使这种胶粘剂固化；改进包括：

- 5       用包含芳化间苯二酚聚酯链成分的树脂制备所述的第一层，及  
      用纸、金属、织物或选自下列的树脂制备所述的第二层：芳族聚碳酸酯树脂，ABS树脂，ASA树脂，聚酯，聚苯醚，聚苯醚/聚苯乙烯共混物，共聚酯碳酸酯，聚(二羧酸亚烷基酯)，聚酰胺，或其共混物。

16. 一种具有高质量罩面外观的耐候性外表面的多层制品，所述制品包  
10 括：

包含芳化间苯二酚聚酯链成分的外层；

包含下列物质中至少一种的第二层：聚氨酯，聚酯，聚酰胺，聚硅氧烷，环氧树脂，酚树脂，丙烯酸树脂，苯乙烯嵌段共聚物，聚乙酸乙烯酯，乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，聚氯乙烯，聚烯烃，改性聚烯烃，或其共混物。

15       17. 权利要求 16 的制品，还包括基材层，该基材层包含下列物质中的至少一种：热塑聚碳酸酯，热塑性聚酯，聚氨酯，聚烯烃，聚酰胺，聚丙烯腈，聚苯乙烯，聚氯乙烯，聚乙酸乙烯酯，或其共混物。

18. 权利要求 16 的制品，其中至少所述涂层、所述第二层和所述基材层的至少一个表面通过至少一种选自下列的技术进行改性：表面胶粘剂处  
20 理，表面电晕处理，火焰处理，等离子体表面处理，真空沉积处理，电离辐射，化学表面处理，表面磨蚀处理，表面纹理化处理。

19. 权利要求 16 的制品，还包括含有纺织纤维或玻璃纤维的基材层。

20. 权利要求 16 的多层制品，其中该制品是通过共挤出方法制备的，并且其中：a)形成所述各层的聚合物树脂作为单独的物流，给料于薄膜压模  
25 的单独通道，b)聚合物流流入薄膜压模中，并挤出以形成挤出物，其中该聚合物流形成具有熔融粘结层的薄膜，改进包括采用芳化间苯二酚聚酯链成分以形成制品的表面层。

21. 一种多层制品，该多层制品包含紧密地熔粘在第二薄片上的第一薄片，其中所述第一薄片包含芳化间苯二酚聚酯链成分，所述第二薄片为粘结  
30 层，该粘结层独立地由下列物质中的至少一种制成：聚氨酯，聚酯，聚酰胺，聚硅氧烷，环氧树脂，酚树脂，丙烯酸树脂，苯乙烯嵌段共聚物，聚乙酸乙

烯酯，乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，聚氯乙烯，聚烯烃，改性聚烯烃，或其共混物。

22. 一种多层结构，该结构包括：

5 (a) 包含芳化间苯二酚聚酯链成分的外层，其具有均匀分布于其中并赋予所述层以均匀颜色的颜料；

(b) 粘结层；和

(c) 基材层，其包含热塑聚碳酸酯，热塑性聚酯，聚烯烃，聚酰胺，聚丙烯腈，聚苯乙烯，聚氯乙烯中的至少一种，

10 其中所述外层、所述粘结层和所述基材层中至少一层的至少部分表面通过至少一种选自以下的技术进行改性：表面胶粘剂处理，表面电晕处理，火焰处理，等离子体表面处理，真空沉积处理，电离辐射，化学表面处理，表面磨蚀处理，及表面纹理化处理。

23. 一种形成多层制品的方法，该方法包含下列步骤：

提供包含芳化间苯二酚聚酯链成分的第一层；

15 提供包含热塑聚碳酸酯，热塑性聚酯，聚烯烃，聚酰胺，聚丙烯腈，聚苯乙烯，聚氯乙烯中至少一种的第二层；

通过使各薄膜成接触性排列，将所述第一层粘结到所述第二层上，形成叠层的结合薄膜的连续带；以及

20 热压所述叠层的结合薄膜的连续带，使所述叠层结合薄膜的第一层和第二层足以粘结和热熔，进而形成基本完全熔融的叠层结合薄膜。

24. 权利要求 23 的方法，其中所述第一薄膜层和第二薄膜层中的至少一层的至少一个表面上包括粘结层，以与另一薄膜层的表面接触，使所述各薄膜层易于粘结在一起。

25 25. 权利要求 23 的方法，其中所述第一层和第二层中至少一层的至少部分表面通过至少一种选自以下技术进行改性：表面胶粘剂处理，表面电晕处理，火焰处理，等离子体表面处理，真空沉积处理，电离辐射，化学表面处理，表面磨蚀处理，及表面纹理化处理。

30 26. 一种共挤出方法，其中所述包含芳化间苯二酚聚酯链成分的表面层熔粘结到包含选自以下材料的第二粘着层上：芳族聚碳酸酯树脂，共聚碳酸酯，聚(二羧酸亚烷基酯)，芳化间苯二酚聚酯，聚芳化间苯二酚 BPA 碳酸酯共聚物，PMMA，或其共混物，及其中所述第二粘着层熔粘到包含选自下

列材料的第三层上：芳族聚碳酸酯树脂，共聚酯碳酸酯，聚(二羧酸亚烷基酯)，芳化间苯二酚聚酯，聚芳化间苯二酚 BPA 碳酸酯共聚物，PMMA，或其共混物，且所述第三层粘结到粘结层上。

27. 权利要求 26 的共挤出方法，其中：

- 5 所述包含芳化间苯二酚聚酯链成分的表面层熔粘到包含选自以下材料的第二附着层上：芳族聚碳酸酯树脂，共聚酯碳酸酯，聚(二羧酸亚烷基酯)，芳化间苯二酚聚酯，聚芳化间苯二酚 BPA 碳酸酯共聚物，PMMA，或其共混物，和

- 10 所述第二粘着层熔粘到包含选自以下材料的第三层上：芳族聚碳酸酯树脂，共聚酯碳酸酯，聚(二羧酸亚烷基酯)，芳化间苯二酚聚酯，聚芳化间苯二酚 BPA 碳酸酯共聚物，PMMA，或其共混物。

- 15 28. 一种多层制品，其包含(i)包含嵌段共聚酯碳酸酯的涂层，该嵌段共聚酯碳酸酯包含衍生于至少一种 1,3-二羟基苯和至少一种芳族二羧酸的结构单元；(ii)包含聚合物的第二层，所述聚合物含有碳酸酯结构单元；(iii)包含聚氨基酯的胶粘剂层；及(iv)基材层，其中该涂层与该第二层连续重叠接触，且该胶粘剂层与该第二层和该基材层连续接触。

29. 权利要求 28 的制品，其中所述涂层包含至少一种选自未取代的间苯二酚、2-甲基间苯二酚及其混合物中的 1,3-二羟基苯。

30. 权利要求 29 的制品，其中所述 1,3-二羟基苯为未取代的间苯二酚。

- 20 31. 权利要求 28 的制品，其中所述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。

32. 权利要求 31 的制品，其中所述芳族二羧酸是间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物。

- 25 33. 权利要求 32 的制品，其中间苯二甲酸衍生的结构单元与对苯二甲酸衍生的结构单元的比例为大约 0.25~4.0:1。

34. 权利要求 33 的制品，其中间苯二甲酸衍生的结构单元与对苯二甲酸衍生的结构单元的比例为大约 0.40~2.5:1。

35. 权利要求 28 的制品，其中所述共聚酯碳酸酯包含大约 10%~大约 99%重量的芳基化物嵌段。

- 30 36. 权利要求 28 的制品，其中所述共聚酯碳酸酯包含大约 60%~大约 98%重量的芳基化物嵌段。

37. 权利要求 28 的制品, 其中所述共聚酯碳酸酯的碳酸酯部分包含衍生于双酚 A 的结构单元。

38. 权利要求 28 的制品, 其中所述第二层包含双酚 A 聚碳酸酯。

39. 权利要求 38 的制品, 其中所述第二层还包含至少一种选自染料, 5 颜料, 金属片, 及玻璃片的着色剂。

40. 权利要求 28 的制品, 其中所述胶粘剂层包含至少一种聚氨酯, 该聚氨酯包含衍生于选自下列中至少一种多元醇的结构单元: 聚醚多元醇, 聚酯多元醇, 及基于聚丁二烯的多元醇。

41. 权利要求 40 的制品, 其中所述聚氨酯胶粘剂层对包含聚碳酸酯的 10 层的粘附, 提供至少 700 牛顿/米的 90 度剥离力。

42. 权利要求 41 的制品, 其中所述聚氨酯胶粘剂层对包含聚碳酸酯的层的粘附, 提供至少 1750 牛顿/米的 90 度剥离力。

43. 权利要求 41 的制品, 其中所述基材层包括至少一种选自下列的材料: 热塑树脂, 热固性树脂, 金属, 陶瓷, 玻璃和纤维素材料。

44. 权利要求 41 的制品, 其中各层的厚度如下:

- (a) 所述涂层为大约 2~2500 微米,
- (b) 所述第二层为大约 2~2500 微米;
- (c) 所述胶粘剂层为大约 8~2500 微米。

45. 一种具有高质量罩面外观的耐候外表面的多层制品, 其包含以下的 20 三层结构:

- (a) 包含芳化间苯二酚聚酯链成分的两个外层;
- (b) 夹在所述两外层之间的内层, 所述内层包含下列物质中的至少一种: 聚氨酯, 聚碳酸酯, 聚酯, 聚酰胺, 聚硅氧烷, 环氧树脂, 酚树脂, 丙烯酸树脂, 苯乙烯嵌段共聚物, 聚乙酸乙烯酯, 乙烯/乙酸乙烯酯共聚物, 聚 25 氯乙烯, 聚烯烃, 改性聚烯烃, 或其共混物。

46. 权利要求 45 的多层制品, 其为片材或薄膜形式。

47. 权利要求 45 的多层制品, 进一步通过成型工艺成形。

## 包含芳化间苯二酚聚酯的多层制品及其制备方法

5

### 技术领域

本发明涉及具有包含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂层的制品，及制备多层制品的方法。

### 背景技术

10 包含芳化间苯二酚链成分的组合物和耐候多层制品是已知的。见已公开的专利申请 EP 1124878 和 WO 0069945。现有技术文献通常论述通过各种工艺包括共注塑、共挤出、重叠模塑、多喷射注塑、片料成型等制造多层制品的方法，将涂层材料膜放置在基材层表面的方法，及随后任选通过粘结层粘  
15 结这两层的方法，其中所述涂层包含芳化间苯二酚聚酯链成分。在某些应用中，现有技术所教导的多层制品可以分离成组分基材层和包含芳化间苯二酚链成分的涂层。如果作为保护性载体/耐候层应用到木材、金属、塑料、纸等  
20 基材上，则现有技术中的中间层或内层可能发生分离。

热固性塑料通常用于包括外观部分的汽车车身镶板，同时需要进行细致的表面加工，以提供耐候、平滑、有光泽的表面，这通常需要某种类型的涂  
25 层。制备所需表面是昂贵的和费时的，并且丧失了热固性材料的优良机械性能。不经过适当的修饰工作，涂布的表面将不能满足汽车“A”类要求，因为从暴露的玻璃纤维，玻璃纤维“通露”，“油漆爆孔”，长和短形波纹，“桔皮”和光泽变化而表面不佳。薄的且预成型的漆膜的重叠模塑也有可能，但是仅用于能够模塑以提供近乎完美的表面而无需二次操作的组合物。在过去的许  
30 多年中，如此模塑的表面质量已经大大改进了，但是所有要涂布的部分仍然需要砂磨，特别是在边缘部分，并在涂漆前封闭和涂底漆。模内涂布(in-mold coating)可以避免这些操作，但是付出了周期和成本大大增加的代价。该方法使用昂贵的涂料系统，该系统可以在模具稍稍再打开的同时应用到部分表面，然后关闭模具以使涂料散开并固化。通过加入低档助剂，也获得了改进  
35 的表面。通过产生瞬间内部真空，此助剂降低了表面的“通露”，因为树脂聚合和在该部分冷却时，玻璃和树脂的收缩差别，导致树脂的高应力。添加



剂的真空减轻了应力并提供更平滑的表面。但是如果真空出现在表面,在最后可能造成缺陷。该真空同时作为应力集中者(stress concentrators),这可以在附加的应力下产生早期破坏(premature failure)或在表面的完全打磨的过程中出现,并留下涂漆工艺不能掩盖的凹陷。

- 5 现有技术一个可代替的方法是在模塑操作过程中或之后,对被模塑部分粘结薄的高质量表面的薄膜,也称作模具内装饰或 over-molding。此薄膜通常是基于丙烯酸或含氟聚合物薄膜的高度交联薄膜,其非常昂贵并且需要特殊胶粘剂层,增加了成本并成为缺陷和故障的附加来源。该薄膜通常很薄,因为含氟聚合物及其制备方法很昂贵,或如果是丙烯酸则很脆。当薄膜是不均一地伸长以便与该部分一致时,该薄层也使得保持均一的颜色很困难。

- 10 申请人已经发现,包含芳化间苯二酚链成分的基材可以用作高光泽和硬度的耐候表面,在热固性模塑时提供了“A”级罩面,用于汽车部分。申请人还发现使用某些粘结层可以出乎意料地提高多层制品层和基材层间的附着力,或包含芳化间苯二酚链成分的涂层的多层制品和具有其它表面的基材层间的附着力,该多层制品层具有包含芳化间苯二酚链成分的涂层。我们还发现可以通过各种表面改进方法,通过改进多层制品至少一层的表面,来显著提高层间的附着力。

#### 附图说明

- 20 图 1(A), (B), 和(C)分别是根据本发明获得的多层制品的说明性实施例的横截面图。

图 2 是根据本发明的一个实施方案制造多层制品的方法的示意图。

图 3 是根据本发明的一个实施方案,经过共挤出工艺,制造多层制品的方法的示意图。

- 25 图 4 是对本发明的多层制品应用掩蔽层的方法的示意图。

#### 发明说明

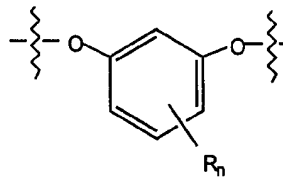
- 本发明用于具有表面/包含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂层的制品。在一个实施方案中,该制品是具有包含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂层的多层结构。该结构表现出良好的附着性,良好的机械性能,耐候性,抗紫外线性。

涂层/包含芳化间苯二酚聚酯链成分的耐候层 本发明制品的外层包含

芳基化物聚酯链成分。所述链成分包含至少一种二酚残基以及至少一种二羧酸残基。

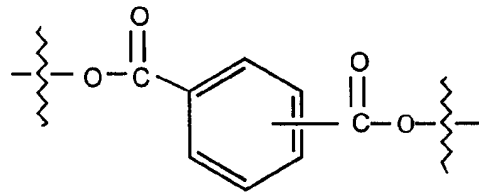
- 合适的二羧酸残基包括衍生于单环的芳族二羧酸残基，优选间苯二甲酸，对苯二甲酸或间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物，或衍生于多环，包括二苯基二羧酸，二苯醚二羧酸，萘二羧酸例如萘-2,6-二羧酸。在一个实施方案中，二羧酸是 1,4-环己烷二羧酸。

在一个实施方案中，二酚残基衍生于 1,3-二羟基苯，如式 1 所示，通常称作间苯二酚或间苯二酚部分。

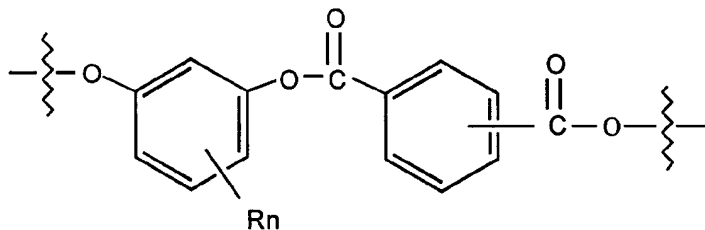


- 10 在式 I 中，R 为 C<sub>1-12</sub> 烷基或卤素中的至少一种，和 n 为 0~3。间苯二酚或间苯二酚部分的实例包括未取代的和取代的 1,3-二羟基苯。

在一个实施方案中，芳族二羧酸残基衍生于间苯二甲酸和/或对苯二甲酸(ITR)的混合物，典型地如式 II 所示。



- 15 在层压结构的一个实施方案中，外层或包含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂层如式 III 所示，其中 R 和 n 如前所定义：



- 20 在一个实施方案中，外层为包含芳化间苯二酚聚酯链成分的聚合物和至少一种其它聚合物的共混物，该其它聚合物选自易混合，不易混合的，并且增容的共混物，包括但不限于：聚碳酸酯，聚酯，聚醚酰亚胺，聚苯醚，PC/ABS，PC/ASA，PC/PBT，PC/PET，PC/聚醚酰亚胺，聚酰胺，聚酯/聚醚酰亚胺，聚苯醚/聚苯乙烯，聚苯醚/聚酰胺，聚苯醚/聚酯，上述任何的共混物，回收物(regrind)和泡沫塑料。在另一个实施方案中，外层包括嵌段共

聚酯碳酸酯和有机碳酸酯嵌段链段, 该嵌段共聚酯碳酸酯包括含有芳化间苯二酚的嵌段链段, 如专利申请 EP 1124878 所述。

在应用的一个实施方案中, 其中需要高水平的耐刮性和/或耐化学品性, 含有芳化间苯二酚嵌段链段的量为大约 50~100 摩尔%。在另一个对耐刮性和耐化学品性要求较低的实施方案中, 该量为 20~50 摩尔%。

该组合物可以另外含有本领域公认的添加剂包括但不限于金属片, 颜料, 染料, 冲击改进剂, UV 屏蔽剂, 阻燃剂, 填料, 稳定剂, 流动性助剂和脱模剂。颜料包括透明颜料例如无机硅颜料(例如二氧化硅颜料)和用于涂布组合物的常规颜料。在一个优选实施方案中, 耐候涂层是组合物中没有颜料或染料的透明层。

耐候涂层可以作为单独的层来制备, 然后施用于本发明的多层制品的第二层上。其也可以在制造工艺中通过同时制造各层来制备。因此, 耐候涂层可以于模塑、挤出、共注塑、共挤出、重叠模塑涂布和层堆放等方法中制备和用于第二层表面上。

在一个实施方案中, 耐候涂层堆放或通过涂布工艺“涂布”在第二层的表面上。涂布工艺可以包括但不限于包括粉状 ITR 的流化床的流化工艺, 基材或支撑基材的制品需要用含有 ITR 的耐候层涂布。在另一个实施方案中, 将 ITR 溶解于短效溶剂中, 通过各种公知涂布方法, 使用耐候层“涂布”第二层或基材, 所述涂布方法包括但不限于浸渍, 喷涂, 辊涂, 浸涂, 流涂或其结合。短效溶剂指包括溶剂或其它液体, 其在耐候涂层已经沉积在基材上之后, 挥发并离开含有芳基化聚酯链成分的耐候涂层。短效溶剂的实例包括但不限于, 1,3-二氧戊环, 1,3-二噁烷, 1,4-二噁烷, 四氢呋喃,  $\gamma$ -丁内酯, 乙腈, 二甲基甲酰胺, 二氯甲烷, 三氯甲烷, 氯苯或这些溶剂的混合物。短效溶剂可以任选含有稳定剂和/或表面活性剂。表面活性剂是表面活性的化合物, 包括保护性胶体, 分散剂等。此表面活性剂的实例包括聚环氧烷; 烷基和芳基磺酸盐; 季铵盐; 烷基, 芳基或醚硫酸酯; 聚乙烯醇; 部分水解的聚乙酸乙烯酯; 聚乙烯吡咯烷酮; 烯烃/马来酐共聚物; 甲烷缩合物; 甲醛缩合物和烷氧基化的酚/甲醛缩合物。

在一个实施方案中, 其中在涂布应用中, 用含芳化间苯二酚聚酯链成分的层涂布第二层或基材, 含芳基化物聚酯链成分的层的厚度为 0.1~5  $\mu\text{m}$ 。在另一种应用中, 具体地非涂布应用中, 耐候涂层的厚度为 0.5~150 密耳(1 密

耳为 1/1000 英寸)。

**基材层** 在本发明的一个实施方案中，制品包括充当支撑层或“着色”层的基材。基材包括但不限于一层或多层薄膜层，薄片层，复层片材 (“MWS”)，模塑聚合物基材，预成形金属基材或其组合，包含芳化间苯二酚

5 聚酯链成分的外部耐候层粘附在基材层的至少一侧。

在本发明的多层制品呈薄膜状并接下来用于预成形基材上的应用中，多层薄膜的基材层有助于作为增强层，促进可能具有较小本征拉伸强度的耐候涂层的处理。在另一个实施方案中，基材层可以加入颜色颜料，金属片等以便对含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂层提供特殊颜色效果，该涂层可以为透

10 明/无色的。

在一个实施方案中，基材层是薄膜形式，与外层相结合形成用于各种终端应用的保护膜。支撑薄膜可以制成大约 1~200 密耳厚，在大部分应用中，具有 5 密耳厚以便确保良好热成型性和制成性。在另一个薄膜实施方案中，支撑薄膜的厚度为大约 5~25 密耳，其能够容忍层压条件而对其性质无不良

15 影响。

在第二实施方案中并取决于所用的聚合物树脂和多层制品的意图的应用，基材层为厚度大约 4~100 毫米的片材形式。

在又一个实施方案中，基材层为预制的基材，由硬质刚性聚合物制成，该基材提供其上粘结涂层的基材。在一个实施方案中，基材层是由玻璃，陶瓷或金属(例如钢或铝)制成的预成形基材，例如汽车镶板。在第四实施方案

20 中，基材层是金属片，其上粘结含芳化间苯二酚聚酯链成分的耐候层。

在一个实施方案中，支撑层可以包括以下任何物质：热塑性塑料例如芳族聚碳酸酯，聚酯，聚酰胺，聚烯烃，热塑性聚烯烃(TPO)，聚丙烯腈(例如 ABS)，丙烯酸-苯乙烯-丙烯腈(ASA)，丙烯腈-(乙烯-丙烯二胺改性)-苯乙烯

25 (AES)，亚苯基醚树脂，聚苯醚/聚酰胺共混物(改性聚苯醚 GTX<sup>®</sup>来自 General Electric Company)，聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯和冲击改进剂的共混物(XENOY<sup>®</sup>树脂，来自 General Electric Company)，聚碳酸酯/PET/PBT 共混物，聚酰胺，亚苯基硫化物树脂，聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)，高抗冲聚苯乙烯(HIPS)，聚苯乙烯，聚氯乙烯 PVC，共聚酯碳酸酯，聚二羧酸亚烷基酯，甲

30 基丙烯酸酯聚合物及其共聚物或共混物，其可以熔融挤出成为成型制品例如薄膜和片材。

在另一个实施方案中，基材层是模塑聚合物基材，选择该基材以提供所需的工程性能，例如刚性等，其适于各种终端的多层制品。适宜的用于基材的聚合物包括例如聚氯乙烯，聚碳酸酯，聚苯乙烯，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯，聚乙烯，聚丙烯，聚对苯二甲酸乙二醇酯，尼龙和 RIM 氨基甲酸乙酯。例如，当填充了玻璃并用发泡剂发泡时，丙烯为用于模塑基材的合用聚合物。聚乙烯的酸共聚物例如 SURLYN(E. I. Du Pont de Nemours 的商品名)也适用。在一个实施方案中，基材层包含 RIM 氨基甲酸乙酯的模塑基材。通过将聚异氰酸酯与含至少两个活性氢原子的化合物(例如多元醇，聚酰胺或聚异氰酸酯)反应制备有助于制备模塑基材的氨基甲酸乙酯聚合物。

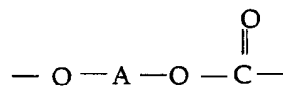
10 在又一个实施方案中，基材层是包含热塑性硫化橡胶的预成型基材(TPV)，其与工程热塑性树脂相容。基材的其它实例包括不饱和聚酯树脂(UPR)，乙烯基酯树脂(VE)，和/或其它热塑性树脂。热固性聚合物的其它实例包括环氧树脂，氰酸酯，邻苯二甲酸二烯丙酯，丙烯酸树脂，醇酸树脂，酚醛树脂(例如酚醛树脂 A 和酚醛清漆树脂)，三聚氰胺，双马来酰亚胺，苯并环丁烷，羟甲基咪喃和异氰酸酯。基材也可以包括由各种工艺制备的部分，例如片状模塑料(SMC)，预制整体模塑料(BMC)，厚模塑料(TMC)，注射压铸，增强反应注塑(RRIM)，或结构反应注塑(SRIM)的压塑。片状模塑料或 SMC 通常是片形的不饱和聚酯/苯乙烯材料，其是高填充的且用玻璃纤维增强的。预制整体模塑料或 BMC 与 SMC 相似，但是作为整体材料制备而不是片材。SMC 和 BMC 的模塑温度实际上是与形成包含涂层的芳化间苯二酚聚合物树脂的模塑温度重叠，这显著简化了多层制品的加工。

25 在一些优选实施方案中，化合物材料是使用例如具有变化的玻璃含量的长玻璃纤维增强热塑塑料(LFT)或长纤维注射(LFI)技术，填充玻璃。在一个实施方案中，基材层是预制薄膜，其由已知液体流延法(casting method)制备。在另一个实施方案中，基材层可以包括液体注塑聚合物薄膜，该薄膜由氨基甲酸乙酯聚合物，丙烯酸酯聚合物，乙烯基聚合物，含氟聚合物及其共混物形成。其它实例包括流延薄膜，该薄膜包含丙烯酸聚合物和聚偏二氟乙烯的合金。

30 在又一个实施方案中，基材层是预制的复合结构，例如包括聚酰亚胺和含氟聚合物的薄片膜(laminar film)含氟和含热塑或热固聚合物层和薄片复合材料以及连续纤维素纤维网等。在另一个实施方案中，基材层是层压基材，

其由以下步骤制备：用树脂清漆浸渍纤维基材，干燥该基材制备预浸料坯，将一个或多个预浸料坯叠加到所需厚度，然后在加热和压力条件下将组装件最终固化为层压/模塑基材层。

在另一个实施方案中，基材层是材料的光学透明层，该材料选自丙烯酸  
5 聚合物，聚碳酸酯，离子交联聚合物，玻璃，卤代聚合物，聚烯烃，聚酯和聚乙烯醇缩丁醛。术语聚碳酸酯是指具有下式的重复结构单元的碳酸酯聚合物：



其中 A 为用于本发明反应的二羟基酚的二价芳基。适宜的芳族聚碳酸  
10 酯树脂包括线性芳基聚碳酸酯树脂和支化芳族聚碳酸酯树脂。适宜的线性芳族聚碳酸酯树脂包括例如双酚 A 聚碳酸酯树脂。适宜的支化聚碳酸酯是已知的，并在各种实施方案中，通过多官能芳族化合物和二羟基酚与碳酸酯前体的反应，以形成支化聚合物而制备的。

可以用于提供此芳族碳酸酯聚合物的二羟基酚为单环或多环芳族化合  
15 物，其含有两个羟基官能团，每个羟基可以直接与芳环的碳原子连接。典型的二羟基酚为：2,2-双(4-羟苯基)丙烷，氢醌，间苯二酚，2,2-双(4-羟苯基)戊烷，2,4'-(二羟基二苯基)甲烷，双(2-羟苯基)甲烷，双(4-羟苯基)甲烷，1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷，戊酮双酚，1,1-双(4-羟苯基)乙烷，3,3-双(4-羟苯基)戊烷，2,2'-二羟基二苯基，2,6-二羟基萘；双(4-羟苯基)砒，  
20 双(3,5-二乙基-4-羟苯基)砒，2,2-双(3,5-二溴-4-羟苯基)丙烷，2,2-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷，2,4'-二羟基二苯基 砒；5'-氯-2,4'-二羟基二苯基 砒；4,4'-二羟基二苯基醚，4,4'-二羟基-3,3'-二氯二苯基醚，螺二茛满双酚等。

术语“聚烯烃树脂”指与烯烃单体聚合的树脂，烯烃单体例如丙烯，乙  
烯或丁烯并可以根据所需要的产品性能例如耐性性，韧性和透明度而选择。  
25 考虑其结晶度，非晶度和弹性，树脂可以单独使用或多种聚烯烃树脂混合使用。聚烯烃树脂的实例包括丙烯均聚物例如全同立构聚丙烯，间同聚丙烯和无规聚丙烯；聚乙烯树脂，具有至少一个  $\alpha$ -烯烃单体的丙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物或乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物， $\alpha$ -烯烃单体例如乙烯，丙烯，丁烯，戊烯，己烯，庚烯，辛烯或 4-甲基戊烯-1；乙烯乙酸乙烯酯共聚物；乙烯乙烯基醇共聚物；乙  
30 丙烯酸共聚物；环状聚烯烃树脂，例如从戊二烯和/或衍生物制成的树脂等。

在一个实施方案中，所用的聚烯烃包括常用的高压下制造的低密度聚乙烯(LDPE)，引入其它 $\alpha$ -烯烃聚乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的 LDPE 共聚物，线性低密度聚乙烯(LLDPE)，其包括乙烯与丙烯，丁烯，己烯，4-甲基戊烯-1，辛烯-1 和其它不饱和脂肪族烃中的一种或多种的聚合物的共聚物。在一个实施方案中，该 $\alpha$ -烯烃为丙烯，丁烯-1，己烯-1，4-甲基戊烯-1 和辛烯-1。

聚酯指热固性聚酯或热塑性聚酯。热塑性聚酯的实例包括但不限于聚(二羧酸亚烷基酯)，聚(对苯二甲酸乙二酯)(下文中有时称作“PET”)，聚(1,4-对苯二甲酸丁二酯)(下文中有时称作“PBT”)，聚(对苯二甲酸丙二酯)(下文中有时称作“PTT”)，聚(萘二羧酸乙二酯)(下文中有时称作“PEN”)，聚(萘二羧酸丁二酯)(下文中有时称作“PBN”)，聚(对苯二甲酸环己烷二甲醇酯)，聚(环己烷二甲醇-对苯二甲酸乙二醇酯共聚物)(下文中有时称作“PETA”)和聚(1,4-环己烷二甲基-1,4-环己烷二羧酸酯)(下文中有时称作“PCCD”)，聚(芳烃二羧酸亚烷基酯)，及来自农业或其它来源的可更新的聚酯，例如植物或动物材料，生物质，即由聚乳酸形成的聚酯。

15 术语聚酰胺是指诸如尼龙-6，尼龙-6,6，尼龙-6,10 和尼龙-6,12 等树脂。

新料或回收材料可以在基材层中应用。在基材层中使用的回收的工程塑料的实例包括聚碳酸酯，聚苯醚，多种聚酯和聚酯共混物，聚酰胺，乙缩醛聚合物及共聚物，热塑聚氨酯，基于间苯二酚的多芳基化合物等。

20 在本发明的一些实施方案中，例如在多层制品用于包括外观部分的汽车车身镶板以实现隔音的汽车应用中，打算基材层还包括与支撑层或内层的相邻的泡沫层。泡沫层有助于降低成本，减轻重量，隔音，并使其密度降低10~50%。泡沫可以按照 Noell 等人的 US 5486407 所公开的方法适当地发泡。还打算基材层进一步包括或粘结到纤维素基材料上，例如刨花板，纤维板，粗纸板或胶合板。还打算耐磨涂层(见 US 5446767)与基材层结合使用。

25 在汽车应用的一个实例中，基材层包括聚碳酸酯树脂(作为彩色和胶粘剂层)，因为聚碳酸酯与包含芳化间苯二酚聚合物的涂层和另一个基材系统粘结，该另一个基材系统例如热固性树脂系统作为 SMC 和 BMC。选择包含聚碳酸酯基材层和涂层的多层制品的厚度，以便充分遮盖 SMC/BMC 部分上的较小的表面瑕疵，获得持久，高级，甚至汽车应用所需要的“A”级修饰。

30 在高温和压力下，高浓度的苯乙烯单体不以任何方式影响聚碳酸酯/芳化间苯二酚聚合物多层薄膜制品。即使在聚碳酸酯长时间暴露后，由于苯乙烯单

体的溶剂效应，也不表现出任何表面裂纹。人们预期用其它工艺例如 RIM, SRIM, TMS, RRIM 或 RTM 以及用非标准材料配方例如 TSN 类热固性树脂，也可以达到相似效果。TSN 是热固性的改性聚苯醚，其是得自 General Electric Company 的市售产品。

- 5 基材层可以包括本领域中公知的包含在薄膜和片材中的添加剂，包括颜料，着色剂或装饰材料例如金属片，染料，发光化合物，冲击改性剂，UV 屏蔽剂，阻燃剂，填料，稳定剂，流动性助剂，酯交换抑制剂，增粘剂(例如双酚衍生物，氨基硅烷或衍生物)和脱模剂。常用颜料包括金属氧化物，例如二氧化钛和铁氧化物；金属氢氧化物；金属片，例如铝片；铬酸盐，例如
- 10 铬酸铅；硫化物；硫酸盐；碳酸酯；碳黑；二氧化硅；滑石；陶土；酞菁蓝和绿，有机红；有机栗色和其它有机颜料与染料。

- 紫外线吸收剂(UVA)的实例包括苯并三唑，二苯甲酮，三嗪，氰基丙烯酸酯，二苯甲酰间苯二酚，氧氮杂萘酮和草酰替苯胺类 UVA。除 UV 吸收剂以外，受阻胺光稳定剂(HALS)也可以使用。实例性的紫外线吸收化合物包括
- 15 2-(苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四乙基丁基)苯酚，2-(苯并三唑-2-基)-4-甲基苯酚，2-羟基-4-辛氧基苯甲酮，2-羟基-4-甲氧基苯甲酮，乙基-2,2-二苯基-1-氰基丙烯酸酯，2'-乙基己基-2,2-二苯基-1-氰基丙烯酸酯，2-(2'-羟基-4'-辛氧基)双-4,6-(2',4'-二甲基苯基)三嗪，2-乙基-2'-乙氧基 N,N'草酰替苯胺，双[2-羟基-5-甲基-3-(苯并三唑-2-基)苯基]-甲烷，双[2-羟基-5-叔辛基-3-(苯并三唑
- 20 -2-基)苯基]甲烷，2,2'-(1,4-亚苯基)双[4H-3,1-氧氮杂萘-4-烷]和 2-(2'-羟基-4-己氧基)-4,6-二苯基三嗪。

- 在优选实施方案中，使用在高温下稳定的颜料，即在或大约在 350°C 的温度下基本不降级或变化的着色剂。实例包括溶剂黄 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
- 25 135，溶剂橙 60，溶剂绿 3，溶剂蓝 97，溶剂蓝 104，溶剂蓝 104，溶剂蓝 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 53，
- 30 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，铈硫化物，



辐硫硒化物和辐硫化物。

在本发明的一个实施方案中，对透明性，在基材层中着色剂的使用量可以高达5重量%。在本发明另一个实施方案中，着色剂与某些低水平的着色剂结合使用作为色调剂。在第三实施方案中，使用大约0.35%的溶剂黄163来提供染黄的基材。

在另一个实施方案中，除了本领域的常用颜料和着色剂外，基材层还至少包括耐光化合物，耐光抗氧剂和耐光抗臭氧剂(ozonant)。

耐光化合物的实例包括二-十二烷基-3,3'-硫代二丙酸盐，三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯，1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯，N,N'-β,β'-萘-4-苯二胺或4,4'-亚甲基-双(二丁基二硫代-氨基甲酸酯)，(6)2,2,4-三甲基-1,2-氢化喹啉。耐光抗氧剂的实例包括但不限于：二-十二烷基-3,3'-硫代二丙酸盐，三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯，1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯，N,N'-β,β'-萘-4-苯二胺，4,4'-亚甲基-双(二丁基二硫代-氨基甲酸酯)，2,2,4-三甲基-1,2-氢化喹啉。耐晒抗臭氧化合物的实例包括N,N'-双(1,4-二甲基戊基)4-苯二胺，2,4,6-三-(N-1,4-二甲基戊基-4-亚苄基二氨基)-1,3,5-三嗪，6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉，双-(1,2,3,6-四氢化苯甲醛)五赤藓醇乙缩醛等。

任选的粘结层 在本发明多层制品的一个实施方案中，使用至少一个粘结层。该粘结层可以放置在涂层和基材层之间，以增强涂层和基材的粘附力，或放置在基材层的外表面，接下来粘结其它表面。粘结层也可以放置在基材层中间，以增强层间的附着力。取决于应用，粘结层可以为多层的形式，其每个粘结层由不同材料组成，用于选择性地粘结到涂层，基材层和/或基材的表面。在一个实施方案中，粘结层是两种不同热敏胶粘剂树脂的共挤出薄膜，用于粘结不同的基材，即涂层和基材层，或本发明的多层制品的基材层和多层制品要粘结的底材。

粘结层确保包含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂层和基材层之间，以及与基材之间的良好附着力，涂层或多层制品要粘结到该基材上。粘结层可以包括任何聚合物材料，该聚合材料可促进多层制品的层间的内粘结，或多层制品和基材间的粘结，这意味着保护或覆盖。在一个实施方案中，粘结层包括构成基材层的材料和包含芳化间苯二酚聚酯链成分的材料共混物。

在一个实施方案中，粘结层是下列的相容性共混物：a)聚碳酸酯或含树

脂的芳化间苯二酚的至少一种；和 b)含树脂的酯，含树脂的聚酯碳酸酯，含树脂的芳化间苯二酚及其共混物的至少一种。在另一个实施方案中，粘结层是选自下列物质的聚酯：PET，PETG，PBT，PPT，PEN，PBN，PCT，PCTA，PCTG，PCCD 等。在又一个实施方案中，粘结层是选自 PETg，PCT，PCTg，5 PCCD 的透明聚酯。

在粘结层的另一个实施方案中，该材料是聚酯和聚碳酸酯的共混物，例如由 PETg，PCT，PCTA，PCTg，和 PCCD 与 BPA 聚碳酸酯制备的透明聚酯/聚碳酸酯共混物。BPA 聚碳酸酯可以是线性或支化的。在一个实例中，10 粘结层是大约 20~40%的 PETg 和 60~80%的聚碳酸酯的共聚物。在另一个实例中，粘结层是具有大约 10~100%的 PCT 和 0~90%的聚碳酸酯的 PCT 与 BPA 的相容性共混物。在第三个实例中，粘结层是含大约 10~100%的 PCTA 和 0~90%的聚碳酸酯的 PCTA 与 BPA 聚碳酸酯的相容性共混物。

在相容性共混物一个实施方案中，该共混物为：a)包含聚酯和聚碳酸酯的树脂；和 b)包含芳化间苯二酚单元的树脂，该透明聚酯/聚碳酸酯共混物15 从 PBT，PET，PETg，PCT，PCTA，PCTG 制备。在一个实施方案中，芳化间苯二酚树脂包含 70~95%的芳化间苯二酚单元和 5~30%的 BPA 和间苯二酚碳酸酯单元。

在一个实例中，粘结层是含大约 10~50%的 PBT 和 50~90%的包含芳化间苯二酚单元的树脂的共混物。在另一个实例中，粘结层是 PET 和包含芳化20 间苯二酚单元的树脂的相容性共混物，其含大约 10~50%的 PET 和 50~90%的包含芳化间苯二酚单元的树脂。在又一个实例中，粘结层是 PETg 和包含芳化间苯二酚单元的树脂的相容性共混物，其具有大约 10~50%的 PETg 和 50~90%的包含芳化间苯二酚单元的树脂。在另一个实施方案中，粘结层是 PCT 和包含芳化间苯二酚单元的树脂的相容性共混物，其具有大约 10~50%25 的 PCT 和 50~90%的包含芳化间苯二酚单元的树脂。在相容性共混物的实施方案中，该共混物是作为粘结层的 PCTA 和包含芳化间苯二酚单元的树脂的共混，该共混物含有大约 10~50%的 PCTA 和 50~90%的包含芳化间苯二酚单元的树脂。在相容性共混物的一个实施方案中，该共混物是 PCTG 和包含芳化间苯二酚单元的树脂的共混物，该共混物含有大约 10~50%的 PCTG 和30 50~90%的包含芳化间苯二酚单元的树脂。

在粘结层的一个实施方案中，该粘结层包含构成基材层和涂层的材料的

共混物，该粘结层是聚(1,4-环己烷二甲基-1,4-环己烷二羧酸酯) (“PCCD”)和聚碳酸酯的透明共混物。申请人发现使用 PCCD 和聚碳酸酯的共混物得到具有柔性和耐候涂层和聚碳酸酯的支撑层之间附着力增加的层。PCCD/PC 的共混物具有优异的透明性，物理和机械性质。在一个实施方案中，该共混物  
5 包括大约 20~100 重量%的 PCCD 和大约 80~0 重量%的聚碳酸酯。

在粘结层的一个实施方案中，粘结层可以包括例如在聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸甲酯共聚物中的酯侧基。优选的组合是具有优异透明性和熔融加工性的组合物。

在另一个实施方案中，粘结层是相容性共混物，该共混物包含芳化间苯二酚的树脂和包含 BPA 芳基化物和 BPA 碳酸酯的共聚物。  
10

适宜的包含芳化间苯二酚嵌段的 ITR 树脂是已知的，例如参见公开的专利申请 EP 1124878[RD 26354]和 WO 0069945[RD 26310]中所描述的实例和制备方法。在包含芳化间苯二酚单元的树脂的一个实施方案中，芳化间苯二酚的百分比为 10~90%，且 BPA 和间苯二酚碳酸酯的百分比为 10~90%。

15 适宜的共聚酯碳酸酯由芳族 BPA 聚碳酸酯单元和芳族聚酯单元组成。

申请人发现聚酯碳酸酯和 ITR 的共混物与增加的热变形温度(HDT)，柔性，和耐候涂层和聚碳酸酯的支撑层间增加的附着力相一致。申请人意外地发现仅仅少量的这些共混物可得到具有优异透明性的层。而且，聚酯碳酸酯/ITR 粘结层的透明性随使用的聚酯碳酸酯浓度，聚酯碳酸酯中酯基的含量和  
20 ITR 中的芳化间苯二酚基团含量而变化。

在一个实施方案中，其中聚酯碳酸酯包含~70 重量%酯或更高，且粘结层共混物配方中聚酯碳酸酯的重量百分比大于约 50%时，该共混物具有良好的透明性(小于 30%混浊度)。在另一个实施方案中，其中聚酯碳酸酯包含~70 重量%酯或更高，而在粘结层共混物配方中，聚酯碳酸酯的重量百分比是大于大约 80%，透明性优异。在聚酯碳酸酯的重量百分比保持相同的实例中，  
25 粘结层共混物具有更好的透明性，聚酯碳酸酯具有高重量%的酯基。在具有高重量%的酯基的高浓度的聚酯碳酸酯，及具有优异透明性粘结层共混物的实施方案中，仅检测到一个  $T_g$ ，因此意味着只存在一相。

在一个实施方案中，共混物包含 10~99 重量%的聚酯碳酸酯和大约 1~90  
30 重量%的 ITR。在一个实施方案中，共混物包含 80~95 重量%的聚酯碳酸酯和大约 5~20 重量%的包含芳化间苯二酚嵌段的树脂。

在粘结层的另一个实施方案中,该粘结层包含构成支撑层和涂层的材料的共混物,该粘结层是聚酯碳酸酯(“PPC”)和聚碳酸酯的相容性共混物。此 PPC 和聚碳酸酯的共混物提供了具有增加的热变形温度(HDT),柔性,在耐 5 候涂层和聚碳酸酯的基材层之间增加的附着力的粘结层,并具有优异透明性,物理和机械性质。在一个实施方案中,共混物包含 10~100 重量%的 PPC 和大约 0~90 重量%的聚碳酸酯。在一个实施方案中,共聚酯碳酸酯由芳族 BPA 聚碳酸酯单元和芳族聚酯单元组成。在聚酯碳酸酯包含~20 重量%的酯或更高,且聚酯碳酸酯的重量百分比大于约 20%的实施方案中,粘结层具有优异的透明性。

10 下表总结了各种用于增强包含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂层和包含聚碳酸酯的基材层之间的附着力的粘结层的实施方案:

- a) 聚酯作为粘结层,聚酯是优选选自 PETG, PCTG, PCT, PCTA, 和 PCCD 的透明聚酯。
- b) 聚酯碳酸酯作为粘结层,而聚酯碳酸酯包含大约 10~90%酯,间位/对 15 位(Iso/Tere)比为大约 0/100~100/0。
- c) 低酯的 ITR,包含大约 5~95%ITR。
- d) PMMA。
- e) ITR 和聚酯的共混物,聚酯选自 PCCD, PETG, PCTA, PCT, PCTG, PBT, 和 PET。
- 20 f) 聚碳酸酯和聚酯的共混物,聚酯选自 PCCD, PETG, PCTA, PCT, PCTG, PBT, 和 PET。
- g) 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的共混物,在共混物中具有 10~80%芳基化物。
- h) 低酯的 ITR 和聚酯碳酸酯的共混物。

25 在一个实施方案中,其中本发明的多层结构是要粘结到/模塑到金属基材,粘结层包含选自以下树脂的热塑树脂: 乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA), 聚酯, 共聚酯, 共聚酰胺, 聚氨酯(TPU), 苯乙烯嵌段共聚物(SEBS), 改性 SBES 或其共混物。聚氨酯(PU)包括长多醇链和扩链剂(如果存在),该长多醇链被由二异氰酸酯形成的较短的硬链段结合在一起。多醇链典型地被称作软链段,其赋予低温柔韧性和室温弹性。通常,软链段浓度越高,模量,拉伸 30 强度,硬度越低,而延伸率将增大。用作本发明多层制品的粘结层的多元醇通常可以区分为三类: 1)聚醚多元醇, 2)聚酯多元醇, 和 3)基于聚丁二烯的

多元醇。在本发明的一个实施方案中，发现包含具有聚醚主链的多元醇的粘  
5 结层具有汽车应用所需的优异的水解稳定性。

市售的粘结层的实例包括以 Xiro XAF 36.154 销售的得自 Adhesive  
Films, Inc.的胶粘剂薄膜；以 Bemis 6218、Bemis 6329、Bemis 6340 销售的得  
10 自 Bemis Adhesive Films and Coatings 的聚烯烃胶粘剂薄膜；及得自 Vantico  
Inc.的双组分 PU 胶粘剂 Araldite 2040、2042 及 AW8680/HW8685。

在一个实施方案中，粘结层为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)，包括马来  
酐官能化的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。实例为 BYNEL<sup>®</sup> CXA 3101.RTM，由  
E. I. du Pont de Nemours and Company 销售，提供良好附着力和透明度。

10 在本发明的另一个实施方案中，粘结层为聚烯烃或改性聚烯烃，包括但  
不限于聚乙烯，常用低密度聚乙烯(LDPE)和线形低密度聚乙烯(LLDPE)。在  
一个实例中，粘结层基于马来酸改性的蜡状乙烯聚合物，见 US 3892717，具  
有良好附着力和透明度。术语“马来酸化合物”包含马来酸，马来酐和马来  
酸的 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub> 二烷基酯。实例为具有官能团的改性聚烯烃，例如 ADMER<sup>®</sup>来  
15 自 Mitsui Chemicals。在又一个实施方案中，粘结层为聚烯烃组分和用不饱  
和稠环羧酸酐接枝的高密度聚乙烯(HDPE)的共混物。实例为酸酐改性的聚烯  
烃粘结层胶粘剂，商品名为 Plexar<sup>®</sup>，得自 Equistar。

任选的粘结层或各层可以包括本领域认可的添加剂，包括但不限于颜  
料，着色剂或装饰形材料例如金属片，染料，UV 屏蔽剂，阻燃剂，填料，  
20 稳定剂等。

粘结层可以为大约 0.5~大约 50 密耳，和在一个实施方案中，其最小厚  
度为大约 1 密耳以确保良好热固成型性和粘结性。粘结层的厚度取决于多层  
制品的最终几何外形和形状，并可以随制品本身的位置而变化。

取决于应用方法，粘结层可以用于不同的物理形式。粘结层可以为包含  
25 单独材料或材料的共混物的可共挤出粒料形式。粘结层可以为包含单独或多  
粘结层材料的热活化或热固性薄片或多层薄片形式。另外，粘结层可以为纺  
织纤维的毡片形式，该毡片包含任何适于作为所选择的临近表面的粘结层的  
一种或多种材料。

本发明制品的用途 本发明的制品可以应用于各种需要具有高质量耐  
30 候性和/或漆状外观的制品上，例如用于下列应用中：(a)在暴露于热量，阳  
光，化学品和/或等类似物下需要足够寿命；(b)抗划伤，有光泽，及抗损坏；

(c)具有高光并具有高光泽保持；(c)具有鲜艳性和颜色均一性要求；(d)耐汽油，溶剂和/或耐酸浸蚀；(e)具有令人满意的硬度和/或耐磨性；(d)具有可接受的抗紫外线性；(e)耐水和湿气暴露；(f)可以制备，以便在整个至少一个颜色层，即在整个基材或着色层上具有普遍一致的着色性；(g)可以制备，以便金属化材料/颗粒能够几乎均匀地在制品的整个基材或着色层分布和(h)可以使用易得的工业设备例如真空成型装置，挤出装置和/或注塑装置而制备。

此应用的实例包括汽车部件例如汽车镶板，风挡玻璃，侧窗，遮阳棚顶等。其它实例包括建筑应用，例如天窗或玻璃窗。在建筑应用中，多层制品可以具有多层结构的单一片材或以多片材组的形式使用。有时将多片材的组称作层(wall)，将多片材组称作多层片材或MWS，同时肋材(rib)沿片材的长度方向将多层制品或片材彼此分离。

当长时间暴露于紫外线时，包含本发明的多层制品的模塑制品或成型部分表现出令人惊异的耐候性，具体地是稳定性。这些制品显示出户外应用所需的低失光性，低浑浊形成和低颜色变化，其使用例如CIE 1976(CIE LAB)色标(color scale)测量。

在汽车应用的一个实施方案中，包含本发明的多层制品的成型部分显示出的 $\Delta E$ (色移)值小于大约3，该水平被认为适用于汽车应用。在汽车应用的另一个实施方案中，并当在氙弧老化试验机(SAE J1960)中暴露于2500千焦耳/平方米，包含本发明的多层制品的成型部分显示了优异长期保光性，而失光值小于大约20%。在本发明的又一个实施方案中，多层制品用于DOI(“鲜艳性”)至少80和超抗损伤性的汽车装饰应用。

对多层片材，天窗和建筑玻璃应用，其中需要当在Atlas Ci35a氙弧老化试验机暴露于10000千焦耳/平方米，具有低浑浊形成的材料，该试验机配备了对340 nm的 $0.77 \text{ W/m}^2$ 射线的硅酸溴内和外过滤器。典型的操作条件包括：黑板70°C，干球45°C，湿球低压10°C。循环时间160分钟发光，接着5分钟不发光和15不发光且伴随喷淋水。

在一个实施方案中，制品为下列的多层结构：a)涂层；b)第一粘结层；c)基材层；d)第二粘结层；e)模塑基材或其它基材层。另一个实施方案中，粘结层放置在基材层后面用于接下来粘结到另一个基材，因此形成下列的多层结构；a)涂层；b)基材层；c)粘结层；d)底材。在第三实施方案中，任选的粘结层可以为包含以下的部分结构；a)涂层；b)粘结层；和c)预成形基材。

在第四实施方案中，制品是包含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂层形式，其被直接粘结到预成形基材上。在汽车应用的第五优选实施方案中，制品是下列的多层片材结构：a)耐候涂层；b)基材层；和c)耐候涂层的另一层。在制品的第六实施方案中，制品是下列的多层结构：a)涂层；b)粘结层；和c)成型

5 基材。

取决于应用和加工方法，不管使用粘结层薄膜或多粘结层薄膜，使用支撑层或多支撑层，不论包含芳基化物聚酯链成分的涂层是挤出薄膜，成型层或涂层，多层制品可以由图1(A)~1(D)代表。图1(A)解释了两层结构。在此实施方案中，多层制品为薄膜或片材形式，第一层42为耐候的包含芳化间

10 苯二酚聚酯链成分的涂层，和第二层41为支撑层。该两层制品可以用作高光覆盖/外层用于汽车应用的外部修饰部分，例如前饰带和汽车的车体覆盖层。

图1(B)解释了三层结构，第一层为包含芳化间苯二酚聚酯链成分的耐候涂层52B，其层压在粘结层52A的表面上，用于增强涂层52B和基材层51

15 间的附着力。在不同的三层结构实施方案中(图未示出)，包含芳化间苯二酚聚酯链成分的耐候涂层和支撑层层压在(或与之共挤出)粘结层上。此多层制品可以接下来用作要层压到基材基础上的外层，用于室外/耐候应用例如汽车部分。

图1(C)解释了四层结构。在图1(C)的一个实施方案中，包含芳化间苯二酚聚酯链成分的耐候涂层73，粘结层72b和基材层72a层压到额外的粘结

20 层71上。此多层制品可以接下来用作要层压到基材基础上的外层，用于室外/耐候应用，例如汽车部分。

在另一个实施方案中，在转移给客户之前，本发明的多层结构接着用保护薄膜层或各层掩蔽。图4解释了向本发明的多层制品施加掩蔽层的方法。

25 在一个实例中，掩蔽层包含聚乙烯或其共混物。对高温应用中，其中使用多层制品(包括掩蔽层)，遮盖层可以是高密度聚乙烯。对其它应用，丙烯可以用作掩蔽层。该掩蔽层能够用作“覆盖”或“保护”耐候的包含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂层，覆盖其有光表面。其可以不与胶粘剂结合使用或与胶粘剂的薄(涂层)层结合使用以便促进在耐候涂层上保持掩蔽层。在大部

30 分应用中，掩蔽层仅由静电电荷“结合”到耐候涂层。在本发明的多层制品外表面留下仔细选择的制备膜，即耐候的包含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂

层外部，也有助于在模塑过程中，保护表面免于破坏。事实上，其甚至可以保护表面免于在模塑表面上出现较小的缺陷。

在本发明另一个实施方案中，使用弥补了涂层性质的芳化间苯二酚聚酯链成分涂层，而不是可以被剥离的掩蔽层。该保护涂层可以包含丙烯酸酯树脂或聚硅氧烷硬涂料树脂。涂层可以用涂布涂层工艺涂布，该工艺包括但不限于流化，浸涂，刷涂，辊涂，喷涂，流涂，或其组合。

本发明的多层制品能接着加工并用于各种应用中。例如成品多层制品可以辊涂到用于转移到用于各种应用的加工机/成型机的滚筒上，例如模内装饰或热压。在一种应用中，薄膜形式的多层制品被从原料辊引入型腔以便形成浅轮廓部分，具有注射入其中的不同的材料。在另一个实例中，其被真空热成型为希望的三维构型。在一个实例中，多层制品包含：a)耐候的包含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂层，b)胶粘剂丙烯酸作为粘结层，和c)PVC薄膜作为基材层，首先引入模具中作为表面层，可模塑的聚合物例如PVC接着引入作为基材层，包含本发明的多层制品的表面层和PVC基材被模塑一段时间，该时间和温度足以形成成型制品，而多层制品连接到PVC的外表面。

形成多层制品的方法 本发明的多层制品能够由本领域已知的各种加工技术制备，包括但不限于挤出，共挤出，流延，涂布，真空沉积，层压，模塑，及其组合。

在共挤出中，利用各种技术。在一个实施方案中，当加热时，从单独的挤出机中，通过单独的片压模然后流经单独辊片，将多层制品的两层或多层挤出而彼此接触。在另一个实施方案中，构成涂层，任选的粘结层和基材层的材料聚合物熔体，经共挤出接头/进料头，然后经过单或多歧管式压模，而彼此接触。构建接头/进料头，使得形成单独层的熔体沉积为熔体的中心层上的附着层。共挤出后，在下游连接的挤出压模中，得到的熔体的长多层可以被形成希望的形状，固体片材或多层板。然后熔体在受控条件下以已知方式冷却，通过压延(固体片材)或真空上胶(多层板)和接着切成适当长度。在上胶火压延后可以任选地配备淬火烘箱，用于降低应力。

图2解释共挤出方法。包含芳化间苯二酚聚酯链成分的树脂作为熔体，由挤出机(未示出)熔融挤出，并通过连接挤出机的给料管线1引入进料头4。粘结层材料作为熔体被挤出机(未示出)挤出，并通过给料管线2喂入进料头4中耐候层一侧。按如上所述相同的方式，通过给料管线3，用作基材层的



材料给料于粘结层的另一侧。在进料头 4 中，熔融聚合物在三通中彼此接触形成三层熔融聚合物，其中粘结层作为在层压耐候 ITR 层的一个表面和层压基材层的另一个表面上的中间层。熔融聚合物是被喂入单歧管 T-压模，即单层压模，连接到进料头 4，然后以薄膜形式挤出。

- 5 该从 T-压模 5 挤出的三层薄膜 6 被冷却辊 7 冷却，并被与冷却辊 7 相对的压力辊 8 加压。在薄膜 6 经过辊 9 和 10 后，然后多层薄膜在缠绕辊 12 上缠绕。

可以根据使用的聚合物类型设定合适的挤出温度。通常，此温度不小于使用的聚合物的软化点。其它条件例如聚合物挤出速度，冷却辊温度，薄膜  
10 牵引速度等可以根据所需的多层薄膜和最终应用的性质设定。在最终应用中，在用在基材上之前，从 T-压模 5 挤出或在缠绕辊 12 之后的薄膜可以进行表面处理，例如电晕放电处理，溅镀处理，阻燃处理等，或各种表面处理技术的结合。

在一个实施方案中，其中包含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂层或包含涂  
15 料的多层结构层被直接用于基材上，使用常用模塑技术。在注塑工艺形成本发明的多层制品的实例中，包含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂层，或具有包含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂层的多层薄膜结构可以被：a)加热并在放置于注模前，在单独成型模具中形成，其中模塑的聚合物基材接着形成；或 b)在注模中，由沿着可模塑的聚合物的压力成型并加热。

20 在一个实例中，其中包含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂层直接用于基材上，包含芳化间苯二酚聚酯链成分的层涂布在基材上，所用涂布方法包括但不限于流化，浸涂，刷涂，辊涂，喷涂，流涂或其结合。

在另一个实例中，多层制品由层压制备，在结构中各种自立层通过各种方法包括液体流延，挤出，模塑，和拉伸操作制备后，根据一种方法，层中  
25 之一是片材，其可以在熔融材料离开挤出机的通道中直接提供，使得在冷却前，熔融流动的材料直接给料与片材接触。在层压站，熔体形式的挤出物与固体片材接触。

在一个实施方案中，使用具有加热的底辊和顶辊的层压机，将挤出的包含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂层薄膜热压到粘结层或薄膜的辊筒上。在另  
30 一个实例中，涂层被胶着地层压到使用粘结层薄膜的基材层上。

在再一个层压多层结构的实例中，使单独的层即耐候涂层，任选的粘结

层和基材层彼此接触，然后流经为单片线路单独设定的辊筒。在另一个实施方案中，包括粘结层的各种层粘着在一起，然后加热到足以加热并熔化薄膜或片材成为一体的温度，而该任选的粘结层在涂层和第二层之间分布，或作为第二层的衬背。在热熔步骤的一个实施方案中，通过用红外热源加热，获得了合适的加热温度控制。在在线热熔工艺的一个实施方案中，在升高的水平上，施加压力 15~75 毫秒，从低水平开始以便避免使组分薄膜变形。施加压力的时间和压力值将随着用作层的聚合物，应用的温度，层厚和其它参数而变化。

10 本发明的多层制品还可以不同的方式加工。在一个实施方案中，其是热成型的热成形包含同时加热和形成多层制品，例如挤出片材成为所需的形状。当得到所需形状后，形成的制品被冷却到其热塑温度以下并从模具中移开。热成形方法及工具详见 DuBois 和 Pribble 的 "Plastics Mold Engineering Handbook", Fifth Edition, 1995, pages 468~498。热成形方法还可以按 Mulcahy 等人的 US 5601679 中所述那样使用。

15 在另一个实施方案中，本发明的多层制品，例如以片材的形式，可以真空成型。典型地，预热真空成型机和周围的金属框架，以使片材的急冷最小化。该片材放置在真空箱中，并安装在成型机或冲头(platen)的底侧。激活夹钳，以原位机械固定片材。适宜的隔热材料，例如铝箔可以用来防止在选定的位置加热表面例如除了凹陷部分。然后该片材暴露于热成形烘箱。可以使用顶部和底部加热器。在加热过程中，片材开始下垂。当该片材达到其适当的成型温度时，集合体往返于真空成型箱，其中凹陷在箱中真空成型。该箱具有多个模具形式的开口，用于在成型操作中将片材引入模具中。冷却后，得到的成型片材移除。

25 在真空模塑中，多层制品，例如以片材形式放置在凹模中，并例如通过红外加热器加热。施加真空以将片材牵引到面对模具空腔的位置。可以通过在用真空从下测挤出的片材顶部结合正气压，以增加模塑力而将片材上部改性。在另一个工艺中，使用对模或挤压成型，对模阳模和阴模或压模，并且挤出的片材在机械挤压模具中成型。典型地模具由具有高导热性的金属例如铝制成。

30 任选的表面增强步骤 在本发明的一个实施方案中，在根据本发明上述的任何方法(例如，热熔或层压)，将多层制品各个层组合成一起之前，至少

一个单独层的至少一个表面为根据下面的方法“表面增强”的。

要表面增强的层的表面可以为包含芳化间苯二酚聚酯(ITR)链成分的涂层的“内”表面, 粘结层的一个或两个表面, 基材层的一个或两个表面, 预成形基材的“外表面”, 其表面要被 ITR 涂层或包含 ITR 涂层多层薄膜涂布或覆盖。表面改性可以增强多层制品的单独层之间的附着力。

1. 表面胶粘剂处理 在表面增强的一个实例中, 胶粘剂涂层是施加到下面层的任何一个表面上: 包含芳基化物聚酯链成分的涂层, 粘结层或基材层。在另一个实例中, 胶粘剂涂层是施加到预成形基材上, 该基材粘结本发明的多层制品。

10 施加胶粘剂涂层的方法包括但不限于下列方法: 在喷涂多层制品的任何层的至少一个表面上, 喷涂胶粘剂层的薄层; 辊涂至少一个表面; 当其离开挤出机时, 浸涂至少一个薄膜层; 在至少一个表面上, 喷涂胶粘剂涂层; 辊刷涂布; 气刀涂布; 浸渍和帘涂; 或者单独或者结合。

15 在本发明的一个实施方案中, 胶粘剂涂层是透明的外氨基甲酸乙酯。胶粘剂涂层通常以液态或半液态形式涂布, 厚度大约 25~50 微米。除了所需的增强附着力的效果外, 使用透明外氨基甲酸乙酯提供了附加的强耐刮性, 耐表面龟裂的优点, 而且在某些应用中, 提供附加美学性能以增加外观的光泽和色浓度。

2. 表面电晕处理 电晕表面处理是其中大的高频电场电离并激发空气成分例如氧气( $O_2$ ), 产生含有正, 负和中性的物质的方法。这些物质赋予耐候涂层和/或基材层表面带电, 引起促进表面能量和键合的化学变化。

25 在一个实施方案中, 一个薄膜层即外涂层或基材层, 经过作为电极的两个导体元件, 并且施加了足够高的电压, 使得能够发生电晕放电。作为此放电的结果, 薄膜层的表面上方变得电离并与薄膜表面的分子结合, 使得在基本非极性的聚合物材料中形成极性结合。在一个实施方案中, 处理量是大约  $600\sim 12000\text{ J/m}^2$ 。在另一个实施方案中, 其为大约  $1200\sim 9000\text{ J/m}^2$ 。

电晕处理使层的表面发生变化, 使其可润湿并由此在电晕处理层和第二表面间得到强胶粘剂粘结。在一个实施方案中, 在电晕处理表面而进一步增加多层制品各层之间的粘结。

30 3. 火焰处理 除了电晕处理, 火焰处理工艺能够通过使之可润湿而用于增强薄膜层的胶粘剂功能。在此工艺中, 在多层制品的薄膜层的表面上,

氧生火焰用于短期产生游离氧，例如，1秒~几秒时间，该多层制品的表面要增强。在下一个操作前，游离氧与层的聚合物表面反应，并提高表面能水平，其中该层要粘结到至少另外一层上。

5 可以通过改变各种参数包括气体/空气比例(取决于使用的气体，城市煤气，甲烷，丙烷等)，层状或湍流流动火焰，燃烧器与薄膜表面的距离，控制最佳火焰条件。处理量通常是至少  $8000 \text{ J/m}^2$ 。在一个实施方案中，此水平是大约  $8000\sim 200000 \text{ J/m}^2$ 。如果火焰处理量不足，火焰处理效果不充分，且附着力增加是不确定的。

10 4. 等离子体表面处理 此附着力增强方法包括使用包含移动的，阳性的和阴性的带电的制品的合成气态等离子体，该等离子体与需要增强附着力的多层制品中薄膜层表面相互作用。可以使用各种类型的气态等离子体例如氨，氩，氙，氦等惰性气体等离子体；氧和氢等离子体，和在某些应用中聚硅氧烷等离子体。在此处理中，薄膜层经过其中形成气态等离子体的盒子，使得至少要增强的外表面薄膜层被与等离子体的预定期间的结合而改性。

15 5. 真空沉积处理 在此工艺中，在真空室中等离子体处理薄膜层表面，用于“自清洁”具有更好的附着性的表面。

20 可以通过使用反应性气体得到附着力促进。这些产生与表面反应或沉积在表面上的化学物质和自由基，通过形成化学或电键合促进了对粘着表面的亲合力。在一个实施方案中，其中使用非反应性，惰性气体等离子体与重离子，该离子对表面产生地形变化，并由此增强了机械结合。它们也能够通过机械破坏原子结构而产生表面自由基。这些自由基然后能够残基表面反应和键合。

25 在一个实施方案中，通过引入被选择的气体，在温度为  $40\sim 120^\circ\text{C}$ ，和在密封室内受控的环境下进行的真空等离子体处理，该密封室保持在中等真空，通常为  $13\sim 65 \text{ Pa}$ 。该等离子体气体可以为无机或有机化合物。作为无机气体化合物的实例，可以使用氧气，氮气，氦气，氖气和氙气。示意性的有机化合物包括硅烷，饱和和不饱和氢和芳族化合物。

30 6. 电离辐射 电离倾向于比化学分解在更高能量下发生。典型地，对反应性气体，106个分子中104个形成自由基，而只有1个电离。因此对反应性气体，占优势地位的等离子体效应是来自自由基，但是通过仔细选择使用惰性气体的工艺参数，电离效应可以占优势地位。真空沉积的一个变体是

电离辐射，其中气体源由来自 DC~微波频率的电场通电，范围为典型地在 500V 为 1~5000W。

5 电离的气体引起在薄膜表面，通过蚀刻，交联或薄膜涂层的改变，取决于使用的处理气体。已经发现氧气(O<sub>2</sub>)提供了蚀刻现象的表面。已经发现使用氩气(Ar)，氦气或氖气促使表面聚合物交联。在一个实施方案中，其中使用有机单体，其在聚合物薄膜上提供表面涂层。

在一个实施方案中，通过使用有机或无机等离子体首先活化或蚀刻薄膜层表面，例如氧气，之后，该表面与作为处理气的反应性单体气体接触，用于有助于接下来的粘附的所需的涂层。

10 在另一个实施方案中，电离处理首先进行，接着将薄膜层的表面暴露于用于所需的增进的附着性的非电离处理气体。

7. 化学表面处理 此方法包括将化学试剂例如盐酸(HCl)，硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)或其它酸或碱，以预定的期间应用到要“蚀刻”或“表面增强”的薄膜层的表面，以便改善表面能量和键合。取决于要蚀刻的薄膜层是耐候的外涂层还是  
15 基材层，化学蚀刻改变了层外部用于更好的接受和粘结粘附层或粘附涂层薄膜。

如上所述，可以使用这些处理方法，而具有较小的从树脂状塑料材料或聚合物模塑的空间，其可以任选地包括增粘剂例如上述的那些，但是此试剂不是绝对必须的。

20 8. 超高频(SHF)辐射涂层 在本发明的一个实施方案中，涂层涂布到多层制品中的一个层的至少一个表面上，组装多层制品并暴露于毫米波(milimetric wave)超高频 SHF 辐射下直至接触表面达到不同温度，由此该涂层可以被加热到熔融而不过分加热多层制品的耐候涂层。结果，确保了其间的最大附着力而不影响多层制品的物理性质。

25 振动陀螺仪可以作为简单而有效的毫米波发生器，以高斯束(beam)的形式，能量超过 10 千瓦，频率为 35~100 GHz。

9. 机械磨蚀/纹理化处理 在本发明的一个实施方案中，包含芳化间苯二酚链成分的耐候涂层的内表面和/或基材层的至少一个表面可以用机械手段“纹理化”或“磨蚀”，而在接下来的工艺步骤中增强各层的附着力，例如，  
30 在粘附层和支撑基材之间。机械纹理/磨蚀提供了在各表面间的更大接触面积，尤其使用粘附层时。

在一个实施方案中，通过压花或冲压，机械处理以对表面赋予有纹理的罩面漆，这是通过当其还温热，刚刚滚出挤出线时，在薄膜层表面压出纹理。在被通常方法挤出后，薄膜层立即与磨光钢辊接触。辊筒的罩面漆将在薄膜表面留下印记。在一个实施方案中，如用商售表面分析仪测量得到的，辊筒罩面漆具有 5~大约 65 微英寸的罩面漆。

在第二实施方案中，机械处理是通过使用带有图像或图案的热轧花机，该图像或图案将被转移到要被挤出的冷却的薄膜层商。在一种应用中，热轧花机的温度为大约 125~175°C。

在又一个实施方案中，基材层(多层制品)的接触面和基材的接触面(多层制品粘结到该表面上)都机械纹理化，而一个表面为另一个表面的负像，在表面上产生基材能够流入的裂缝，导致在表面间的优异粘结的机械互锁。

实施例。 下面的描述将解释本发明多层制品的实施方案和本发明多层制品的制备方法，某些参考附图的实施例。除非另外说明，耐候涂层包括含芳化间苯二酚嵌段的共聚酯-碳酸酯(“ITR”)，其根据专利申请 WO 0069945 的实施例 65 制备。

实施例 1 在本发明的一个实施方案中，通过使用电-流体动力学喷射涂布法，将包含 ITR 的耐候涂层涂布到基材上形成多层制品。在实施例 1 中，ITR 与一些添加剂一起分散于溶剂中，该添加剂包括但不限于吸收剂，促进剂(accelerators)，粘结促进剂，绝热剂(adiapates)，防结块剂，消泡剂，粘合剂，防火剂(proofing agents)，发泡剂，着色颜料，流动控制剂，引发剂，光稳定剂，光学增亮剂，杀菌剂，臭氧限制剂，增稠剂，石蜡和辅助加工材料。将该混合物加热到高粘性的可流动状态，而表面张力微大约 10~100 达因/厘米。在锥形-喷射电动力学喷射(cone-jet electro dynamic jetting)和分散装置的最后一个部分，即喷嘴进行加热。该装置配备有控制电极以便增强分散液的稳定性。该喷嘴通过电极加热。可喷涂和可流动形式的 ITR 喷涂到基材层上，因此形成耐候涂层。

实施例 2 在实施例 2 中，将 ITR 熔融挤出到旋转冷却鼓(rotating cooled drum)上以形成厚度大约 1 密耳的薄膜。然后将该 ITR 薄膜层压到粘结层薄膜，该粘结层薄膜来自 Adhesive Films, Inc.，以商品名 Xiro XAF 36.154 销售。基材层可以以热成型载体层的形式可获得，例如，丙烯共聚物，以 Extrel23

来自 Exxon。

图 3 是实施例 2 的示意图。ITR 耐候涂层的第一辊筒 10，粘结层胶粘剂薄膜的第二辊筒 15，和基材层的第三辊筒 20 直接送入包含包含辊筒 16，18 的粘着站(tack station)14，用于在粘着站 14 的喷嘴 24 内粘结在一起。多层制品/接头薄膜 26 在粘着站 14 上形成。多层薄膜继续送入包含上部和下部加热器 30 和 32 的加热站 28。将该薄膜 26 加热到某一温度并任选地在第一压力下压缩，该温度足以将各层热熔成为一体进入加热的接头薄膜 34。

该薄膜任选地直接进入热成型和粘合站 36，其中可以施加 10~100 psi 的第二压力，以除去各层之间的空气裂缝。在一个实施方案中用于热熔步骤的足够的温度为大约 250~450°F，并可以随最终应用，所用各层的类型和厚度而变化。

当然，大于三个人不同的和额外的层，即额外的粘结层，以独立的片材形式的额外的基材层，可以与如图 2 所示的涂层，粘结层，和基材层一起直接引入粘着站 14。

**实施例 3** 在实施例中，省略了胶粘剂粘结层辊筒 15，而与耐候涂层相对的基材层表面被喷枪的预处理而表面增强。当其滚出辊筒 20，而在直接引入到粘着站 14 之前，该喷枪将胶粘剂涂层涂布到基材层的表面。

可以使用其它表面增强技术或当其滚出辊筒 20 时应用到基材的表面，或当涂层滚出辊筒 10 时应用到涂层的内表面。可以通过下列技术或其结合处理或增强至少一个表面：表面电晕处理，火焰处理，等离子体表面处理，真空沉积处理，电离辐射，化学表面处理和机械磨蚀/纹理化处理。

**实施例 4** 在此实施例 4 中，根据专利申请 WO 0069945 的实施例 48 制备含芳化间苯二酚的嵌段共聚酯-碳酸酯(ITR)，以用于多层制品的耐候层。从 General Electric Company 购买的聚碳酸酯树脂作为基材层。将该树脂干燥一整夜以除去残基湿气，然后当熔化时独立地熔融挤出。将该熔融聚合物一起引入单层压模，然后以薄膜的形式挤出。挤出条件如表 1 所示。

表 1

挤出机直径	2 英寸
干燥时间	整夜
干燥温度	240°F

	挤出机温度 °F	挤出机 1	挤出机 2	最终挤出机
	区域 1	470	525	540
	区域 2	490	540	546
	区域 3	500	565	560
5	区域 4	515	565	548
	区域 5	530	580	540
	辊筒粘着温度 °F	130	230	280
	压力(psi)	1675	810	
	挤出机 Amps	85	6	
10	接头温度 °F	550		
	线速度(fps)	14.70		

得到的 20 密耳的两层薄膜(包含 ITR 的耐候涂层 4 密耳和聚碳酸酯 基材层 16 密耳)是光学透明的, 并具有优异外观。

- 15 实施例 5-10 在实施例 5-10 中, 制备并测试了各种多层制品使用具有接头/进料头的共挤出机, 制备多层薄膜。该薄膜由根据公开的专利申请 EP 1124878 实施例 6 制备的芳化间苯二酚聚合物层和市售的聚碳酸酯层构成。使用各种粘结层将此多层结构粘附到实验镶板上。该粘结层是从 Sarna Xiro AG 市售的和由 Adhesive Films, Inc.(美国)提供的。该实验镶板通过不饱和
- 20 聚酯树脂(UPR)类 SMC 的压塑制备的, 模塑条件为 130°C, 1200 psi, 模塑时间 15 分钟。作为在 90° 剥离实验中的剥离强度, 测量该两层薄膜与实验镶板的附着力的附着力实验结果如表 2 所示。

表 2

使用的粘结层	粘结层材料材料/使用的层	剥离强度(lb/in)
无	无	3.02 ± 1.25
Sarna Xiro XAF 2061	EVA 单粘结层薄膜	13.38 ± 3.51
Sarna Xiro Puro L	TPU 单粘结层薄膜	2.82 ± 0.35
Sarna Xiro V660	共聚酯/EVA 双层(共聚酯侧与 PC 基材层接触)	9.09 ± 3.14
Sarna Xiro V660	EVA/共聚酯双层(EVA 侧与基	16.52 ± 0.57



	材层接触)	
Sarna Xiro V660 folded over	Co 聚酯/EVA/共聚酯三层	10.64 ± 0.65
Sarna Xiro 662 folded over	共聚酰胺/PP/共聚酰胺 三层	>> 20

实施例 11 使用具有接头/进料头的共挤出机制备多层薄膜。该薄膜由根据公开的专利申请 EP 1124878 的实施例 6 制备的芳化间苯二酚聚合物层和市售聚碳酸酯层构成。层压薄膜, Xiro XAF 36.154, 放置在共挤出的多层薄膜结构上。

- 5 将该层结构放入模具中, 将模具关闭, 而且可流动的树脂例如丙烯注入到模具中多层薄膜后面。然后在足够的温度下, 将该丙烯和层压结构模塑足够的时间, 以形成成型制品, 而包含芳化间苯二酚聚酯链成分的涂层粘合到成型基材的表面。

- 实施例 12-22 在这些实施例中, 制备多个聚酯碳酸酯和聚碳酸酯共混物。在进一步作为本发明的多层制品的粘结层进行加工前, 对该共混物测量透明性,  $T_g$ , 热变形温度 HDT 冲击强度。

- 测量结果示于表 2。实施例 12-22 是 PPC/PCE 与 ITR 的共混物, 而 PPC 或 PCE 的重量%如下所示, 余下的是 ITR 树脂。“PPC”是包含邻苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯单元的共聚酯碳酸酯, 而邻苯二甲酸酯 93%和对苯二甲酸酯 7%, BPA 芳基化物单元包含重量的 80%。“PCE”是包含邻苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯单元的共聚酯碳酸酯, 而邻苯二甲酸酯 50%和对苯二甲酸酯 50%, BPA 芳基化物单元包含重量的 60%。在 620°F 将得到的共混物注塑为 1/8"厚的试样。NI 是根据 ASTM D256, 在室温下(RT 23°C)测量的缺口冲击强度。使用 MacBeth ColorEye 700A 比色计测量颜色(透明性)数据。以 20°C/分钟, 在第二热循环测量玻璃化转变温度  $T_g$ 。

表 3: 用于作为粘结层的 PPC 和或 PCE/PC 共混物性质

实施例	PPC 重量%	PCE 重量%	L*	a*	b*	%T	%H	$T_g$ , °C 相 1	$T_g$ , °C 相 2	HDT°C 264 psi	NI lb-ft/in
12	0	-	94.13	-1.63	6.65	85.58	1.12	136.7	-	114.1	4.1
13	25	-	81.86	-1.26	14.98	60.05	58.19	140	163.6	122	6.6
14	50	-	77.30	0.33	21.61	52.03	36.88	143.9	163.03	128.2	8

15	75	-	86.15	-0.54	12.39	68.29	19.05	148.8	169.7	138.5	9.9
16	80	-	89.19	-1.30	11.39	74.56	11.60	150.6	170.01	-	9.7
17	85	-	90.93	-1.36	9.68	78.34	6.71	151	171.63	-	10.4
18	90	-	93.14	-1.21	6.59	83.28	3.01	-	174.88	-	10
19	95	-	95.19	-0.82	2.95	88.07	0.60	-	174.86	-	9.2
20	0	25	76.05	-1.24	17.96	49.96	85.08	139.1	160	119.2	11.5
21	0	50	68.90	1.72	25.62	39.21	63.03	143.6	162.1	126.5	10
22	0	75	77.85	-0.63	17.24	52.95	51.34	146.2	166.89	136	9.6

5 实施例 23-33 在实施例 23-33 中，使用具有接头/进料头的共挤出机制备多层薄膜。该薄膜由根据公开的专利申请 EP 1124878 的实施例 6 制备的芳化间苯二酚聚合物层和从实施例 12-22 的 PPC 和 PCE-ITR 共混物制备的粘结层构成。该多层薄膜用于接着的模塑操作。在多层薄膜的粘结层侧上面注射基材，得到包含下列的多层制品：a)基材层；b)实施例 12-22 的粘结层，和 c)芳化间苯二酚聚合物的涂层或表层。使用英斯特朗 90 度附着力剥离实验来测试薄膜和注塑树脂间的附着力。进行英斯特朗 180 度附着力剥离实验来测试粘结层和耐候涂层间的附着力。

10 实施例 34 在此实施例中，通过共挤出工艺，多层制品以固体片材，两层和三层镶板和多层型材的形式(全部称作 MWS)制备，包含含芳化间苯二酚的嵌段共聚酯-碳酸酯(ITR)的耐候层用作在 MWS 一侧或两侧上的涂层。该基材层或 MWS 是热塑聚碳酸酯的基础板。ITR 树脂是根据专利申请 WO 0069945 的实施例 48 制备的。

15 在某些实施例中，使用选自下列的 UV 吸收剂：苯甲酮，苯并三唑，三嗪，草酰替苯胺，氰基丙烯酸酯和环亚氨基酯(也称作氧氮杂萘酮)。在其它的实施例中，如美国专利 5262475 描述的亲水涂层进一步涂布到耐候涂层上，该亲水涂层与水具有低接触角(10-20 度)。这些亲水涂层描述于参考文献 US 5262475。

20 用于共挤出本发明的多层制品(即 MWS)的装置，主要包括除气工具，共挤出接头(进料头系统)，用于涂布包含 ITR 的耐候涂层的共挤出机，片材挤出压模，定型装置，辊筒导向，引出装置，切割成适当长度的装置(锯)，和挤出台(delivery table)。

在该实施例中，形成基础板的聚碳酸酯颗粒被引入主挤出机的装填料斗中，用于耐候涂层的 ITR 树脂被引入共挤出机的装填料斗中。在各个机筒/螺杆塑化系统中熔化和运输各个材料。使这两个熔融材料在共挤出接头中结合到一起，并在离开挤出压模和在定型装置中冷却后，形成复合材料。使用其它装置用于运输，切割成适当长度和挤出的片材沉积。

对多层片材进行 100 转的泰伯磨蚀实验(ASTM D1044 用 CS-10F 转轮)，耐化学品测试(其中用在甲乙酮中(MEK)浸湿的棉布清洗片材)，和抗紫外线测试(其中，使用改进的 SAE J1960 协议，在氙弧耐候仪(weather-o-meter)中老化，记录之前和之后的雾度和光泽变化)。

10 实施例 35-37 使用具有接头/进料头的共挤出机制备多层薄膜。该薄膜由该薄膜由根据公开的专利申请 EP 1124878 的实施例 6 制备的芳化间苯二酚聚合物层和市售聚碳酸酯层构成。在 SMC 或 BMC 之上制备含多层薄膜的多层制品包，结果如下：

15	<u>实施例</u>	<u>样品/条件</u>	<u>结果</u>
	35	SOLLX/商品 SMC	良好表面和附着力
	36	SOLLX/TSN	良好表面，附着力差
	37	SOLLX/商品 SMC	非常良好表面，优异附着力

20 在 SMC 或 BMC 之上使用多层薄膜，通过压塑制备样品。一个样品是用热固性改性聚苯醚(TSN)类 BMC 制备的。TSN 是从 General Electric Company 商购的材料。在加热的模具中形成并保持该样品，直至认为反应完全，但是在模具温度(150-180<sup>0</sup>F)不足以软化包含芳化间苯二酚聚合物的涂层，而降低表面外观下。循环时间和压力分布大大改变，因为在每种情况下使用不同的挤压和模具。

25 实施例 38 使用具有接头/进料头的共挤出机制备三层片材。该片材由根据公开的专利申请 EP 1124878 的实施例 6 制备的芳化间苯二酚聚合物的两外薄膜层和 3 毫米厚包含市售聚碳酸酯的内层板构成。

30 通过首先在 125<sup>0</sup>C 干燥 4 小时，进一步对该片材进行真空成型。接着将其加热到 240<sup>0</sup>C 的表面温度，大约 15 秒。发现由于空气支撑，片材中没有任何下垂。接着真空成型大约 3~5 秒，形成所需形状。测量下列性质：真空

可成型性, 泰伯磨蚀, 冲击行为, 成型后盖(cap)-层厚度, 老化性能, 和光学检测。

发现具有芳化间苯二酚聚合物外层的片材与具有聚碳酸酯薄膜外层的片材现比形成地更好。另外, 在成型后表面拉伸非常均匀而没有发生撕裂。

5 在任何点上没有分层。而且, 冲击强度与具有聚碳酸酯作为盖层的片材相似。

如与实施例 38 相似成型的此制品可以用于多种不用应用中, 包括建筑应用如窗户, 天窗和隔板。盖制品也可以用于汽车应用, 包括运输工具例如小汽车, 卡车, 轮船和火车的窗户。

10 实施例 39 在此实施例中, 多层制品组合体包含共聚酯碳酸酯薄膜层和聚碳酸酯薄膜层。该共聚酯碳酸酯薄膜包含共聚酯碳酸酯, 该共聚酯碳酸酯具有衍生于未取代间苯二酚, 间苯二甲酸和对苯二甲酸的芳基化物结构单元, 以及衍生于双酚 A 的碳酸酯结构单元。该聚碳酸酯薄膜包含双酚 A 聚碳酸酯。缩写“PU”指聚氨酯。缩写“SMC”指片状模塑料。缩写“TSN”指热固性改性聚苯醚, 从 General Electric Plastics 获得的材料。TSN 包含低特性粘  
15 度的主要量的聚(2,6-二亚甲基-1,4-亚苯基醚)和较少量的可交联丙烯酸酯单体, 以及各种量的填料, 添加剂和固化剂。

实施例 40-42 将共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体层压在具有胶粘剂粘结层的 e-涂布的钢上: 双组分 PU 粘结层胶粘剂, ARALDITE 2040、2042 和 AW8680/HW8685 得自 Vantico Inc.(从前的 Ciba Performance Specialty  
20 Polymer)。ARALDITE 2040 和 2042 都含有聚合的亚甲基二苯基二异氰酸酯和主要的聚醚多元醇。ARALDITE 2042 只含有聚醚多元醇。从 ACT 实验室 (ACT # APR 31330) 得到 e-涂布的钢测试镶板。e-涂布的金属为典型地用作汽车车身镶板的电镀锌钢, 将其清洗, 磷酸盐处理和最终用 PPG e-涂层配方 (ED5100 型)e-涂布。通过共挤出 10 密耳厚的干净共聚酯碳酸酯薄膜和 20 密  
25 耳厚颜料化酸果蔓红色彩的聚碳酸酯层, 制备共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体, 该聚碳酸酯层含有用于金属化效果的金属片。通过使用涂布枪和随附的静态搅拌器管路, 将该 PU 胶粘剂组分以糊状形式彻底混合并以薄层形式均匀涂布到干燥的 e-涂布金属基材上。共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体, 其已经用去离子水进行了表面清洗并烘箱干燥, 然后放在胶粘剂的顶上,  
30 而聚碳酸酯薄膜侧与胶粘剂接触。此合并的组合体放置在 Carver 压机中, 并在 689 千帕斯卡压力下加热两侧 10~30 分钟, 加热温度如表所示。共聚酯碳

酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体与基材附着良好。将样品切成 1 英寸宽带材，并使用 90 度剥离实验测试附着力，十字头分离速度为 1 英寸/分钟，使用英斯特朗测试装置(型号 4505)。用牛顿/米(N/m)的剥离力测量具有共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体的粘结层和金属基材的附着强度。附着力结果如表 4 所示。

表 4

实施例	粘结剂	模塑温度 (°C)	模塑时间 分钟	剥离力 (N/m)	破坏模式
40	ARALDITE 2040	100	30	5779	PU 内部
41	ARALDITE 2042	100	10	4903	PU/钢界面
42	AW8680/HW8685	60	90	4028	PC/PU 界面

在各实施例中，发现共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体对金属基材的附着强度很优异。

10 **实施例 43-44** 将共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体层压在有 PU 粘结层的干净的和化学转化涂布的钢材上：根据实施例 1-3，使用 PU 胶粘剂，制备层压制品，该制品具有在冷轧钢测试镶板(清洗和化学转化预处理的)之上的共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体，该测试镶板来自 ACT 实验室(ACT # APR 32488)。附着力结果如表 5 所示。

表 5

实施例	粘结剂	模塑温度 (°C)	模塑时间 (分钟)	剥离力(N/m)	破坏模式
43	ARALDITE 2042	100	30	2802	PU/钢界面
44	ARALDITE 2040	100	10	2101	PU/钢界面

15

在各实施例中，发现共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体对金属基材的很优异。

20 **实施例 45-46** 将共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体层压在具有 PU 粘结层的 SMC 之上：从 Budd 公司(Budd 产品 #DSM-971)得到光滑表面的“A”级 SMC，并包含不饱和聚酯树脂和固化剂与填料。在 149°C 和 8273 千帕斯卡，将 SMC 预浸料坯固化 90 秒，成为大镶板。从成型的 SMC 镶板上切下尺寸为 4 英寸×6 英寸的测试镶板，并用去离子水清洗和干燥。根据实施例 1-3，使用 PU 胶粘剂制备具有在 SMC 测试镶板之上的共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体的层压材料。附着力结果如表 6 所示。

表 6

实施例	粘结剂	模塑温度 (°C)	模塑时间 (分钟)	剥离力 (N/m)	破坏模式
45	ARALDITE 2042	100	30	5954	PU/SMC 界面
46	ARALDITE 2040	100	10	7005	PU 内部

在各实施例中，发现共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体对固化的热固性基材的附着强度优异。

- 5 实施例 47-48 将共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体层压在具有 PU 粘结层的 TSN 之上：在 150°C，6894 千帕斯卡压力下将 TSN 配方固化 4 分钟，成为 12 英寸 × 12 英寸镶板。从成型的 TSN 镶板切下 4 英寸 × 6 英寸尺寸的测试镶板，并用去离子水清洗和干燥。根据实施例 1-3，使用 PU 胶粘剂，制备在 TSN 测试镶板之上的具有共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体的层压
- 10 制品。附着力结果如表 7 所示。

表 7

实施例	粘结剂	模塑温度 (°C)	模塑时间 (分钟)	剥离力 (N/m)	破坏模式
47	ARALDITE 2042	100	30	2802	PU/TSN 界面
48	ARALDITE 2040	100	10	2627	PU/TSN 界面

在各实施例中，发现共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体对固化的热固性基材的附着强度优异。

- 15 实施例 49-52 将共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体层压在 e-涂布钢和化学转化涂布钢之上：从 JPS Elastomerics Corp 得到的 50 密耳厚脂肪族热塑聚氨酯薄膜，等级 PE393 和 PE399；从 Deerfield Urethane Inc 得到的 50 密耳厚 DUREFLEX A4700 聚氨酯薄膜。在 110°C 和 344 千帕斯卡，使用热压机，每种 PU 薄膜层压到共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体 2 分钟。E-
- 20 涂布钢测试镶板从 ACT 实验室(ACT # APR26782)得到。涂布金属是冷轧钢，其是干净的，磷酸盐处理的和最后用 PPG e-涂层配方 e-涂布的。共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体(PU 层压到聚碳酸酯侧)然后放置在 e-涂布钢基材顶部，PU 薄膜层与金属表面接触。各组合体放置在 Carver 压机中，并在 689 千帕斯卡压力和 127°C 下在两侧加热 10 分钟。共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜
- 25 组合体与基材粘着良好。通过剥离力，测量具有共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄

膜组合体的粘结层与金属基材的附着强度。

表 8

实施例	基材	PU 胶粘剂薄膜	剥离力(N/m)	破坏模式
49	e-涂布的钢	PE393	13414	PU/钢界面
50	e-涂布的钢	PE399	24902	PU/钢界面
51	e-涂布的钢	A4700	20944	PU/钢界面
52	预处理的钢	A4700	2504	PU/钢界面

5 在各实施例中，发现共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体对固化的热固性基材的附着强度优异。

10 实施例 53-54 将本发明的多层制品，例如，共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体，层压到 e-涂布铝和化学转化涂布铝上：E-涂布铝测试镶板来自 ACT 实验室(ACT # APR 41719)。用作汽车车身镶板的此类型的 E-涂布铝镶板已经清洗，磷酸盐处理并最终用 PPG 无铅 e-涂层配方(ED6100H 型)e-涂布。预处理的铝镶板(清洗并使用 Henkel 浸渍磷酸盐化学转化预处理的)也从 ACT 实验室(ACT # APR 41718)获得。根据实施例 10-13(除了指出的)使用 25 密耳厚的 PU 薄膜胶粘剂 DUREFLEX A4700，制备在铝基材之上的共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯 薄膜组合体层压材料。附着力结果如表 9 所示。

表 9

实施例	基材	模塑温度(°C)	模塑压力(kPa)	剥离力(N/m)	破坏模式
53	e-涂布的铝	121	172	26180	PU/铝和 PU/PC 界面
54	预处理的铝	127	689	7968	PU/铝界面

15

在各实施例中，发现共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体对固化的热固性基材的附着强度优异。

20 实施例-附着力环境稳定性测试。对将本发明的多层制品，共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体层压到 e-涂布钢和 SMC 之上的附着力环境稳定性数据：分别与实施例 1-2 和 10-12，实施例 6-7，和实施例 14 的那些相同，制备在 e-涂布钢或 SMC 或 e-涂布铝之上的共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体的多层结构，并在变化的温度和湿度下进行全循环耐开裂性。每个全循环包括使样品连续地在 84°C 下 24 小时，在 38°C 和 98%相对湿度下 16 小时，在-29°C 下 6 小时和在 23°C 下 2 小时。每个样品进行 15 次循环。在全部循

环开裂测试之后，目测所有样品并发现没有肉眼可见的分层和与薄膜相关的其它破坏。然后，将这些 4 英寸 × 6 英寸的循环开裂的样品切成 1 英寸 × 6 英寸试样，用于以 1 英寸/分钟的十字头分离速度的 90 度剥离实验。结果总结于表 10。

5

表 10

实施例	基材	胶粘剂/ 胶粘剂的厚度	在循环开裂测试后 的剥离强度(N/m)	剥离破坏模式
55	e-涂布钢	ARALDITE 2040 5 密耳	5779	PU 内部和 PC/PU 界面
56	e-涂布钢	ARALDITE 2042 5 密耳	175-525	PC/PU 界面
57	SMC	ARALDITE 2040 20 密耳	3520	PC/PU 界面
58	SMC	ARALDITE 2042 20 密耳	350	SMC/PU 界面
59	e-涂布钢	PE393 50 密耳薄膜	17845	---
60	e-涂布钢	PE399 50 密耳薄膜	21102	---
61	e-涂布钢	A4700 50 密耳薄膜	28387	---
62	e-涂布铝	A4700 25 密耳薄膜	24201	---

结果表明通过 ARALDITE 2040 和三种聚氨酯薄膜提供给多层薄膜组合体和 e-涂布钢的附着力是环境稳定的，在全循环开裂测试方法后，附着强度仍然优异。尽管本发明不基于任何作用机理，此优异附着力稳定性可以是因为 ARALDITE 2040 和三种聚氨酯薄膜的水解稳定性和/或低模量，其使得它们可以适应共聚酯碳酸酯-聚碳酸酯薄膜组合体和低 CTE 基材之间任何 CTE 不匹配。



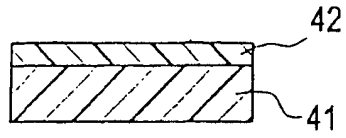


图1 (A)

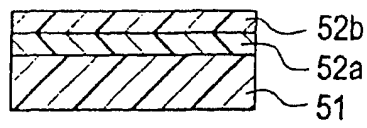


图1 (B)

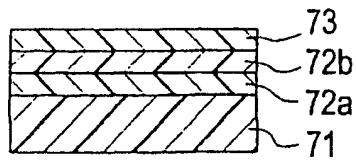


图1 (C)

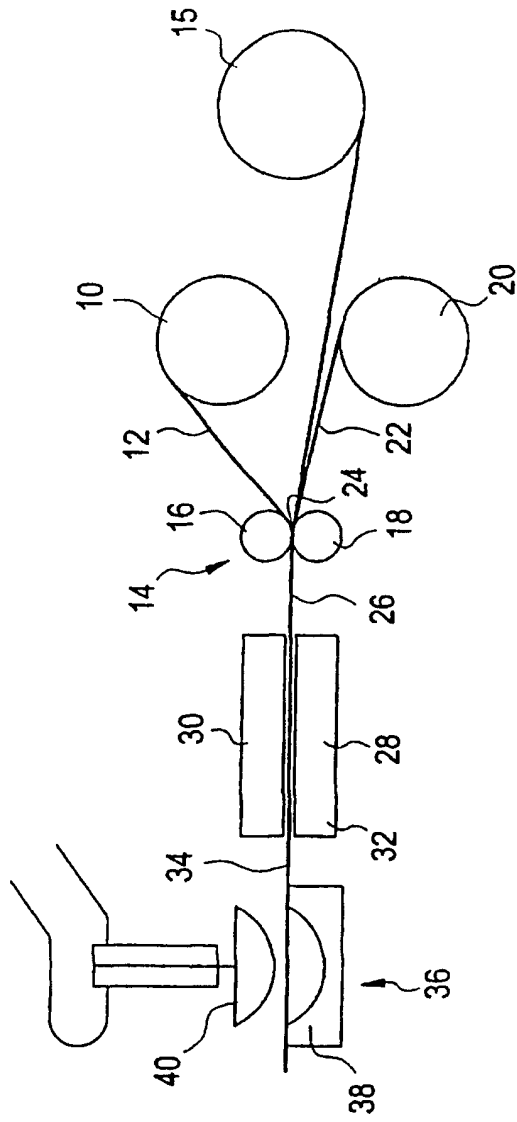


图2

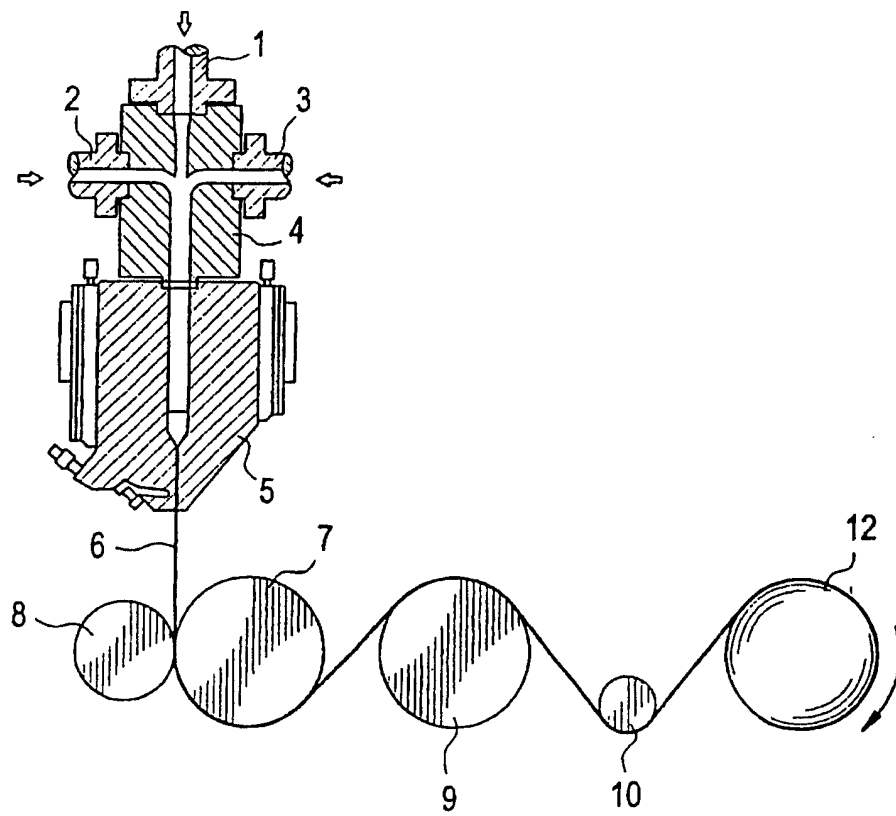


图3

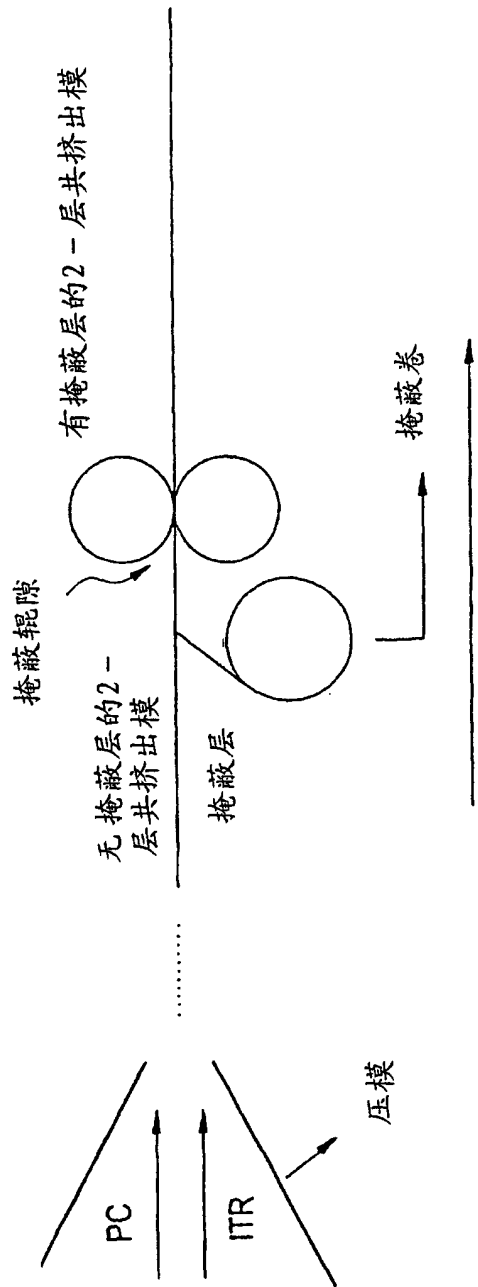


图4