

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B32B 27/32

B32B 27/34



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01809841. X

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1232399C

[22] 申请日 2001.4.11 [21] 申请号 01809841. X

[30] 优先权

[32] 2000. 4. 14 [33] US [31] 60/197,275

[86] 国际申请 PCT/US2001/011867 2001.4.11

[87] 国际公布 WO2001/078981 英 2001.10.25

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.20

[71] 专利权人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 R·A·沃格尔 李爱华

S·S·兰加纳坦

审查员 陈秀娟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 郭广迅

权利要求书 8 页 说明书 33 页

[54] 发明名称 多层膜或片材、成形制品的制法和制品

[57] 摘要

表现出优良耐天候老化、抗划痕和高品质汽车表面质量(包括颜色、混浊度、光泽和 DOI)的装饰用离聚物贴面膜和片材(例如,多层共挤出聚合物)以及用它制造的制品(包括汽车盘面和零件),及其制造(例如,共挤出)和使用(例如,热成形和注塑回填)的经济方法。

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

1. 一种可热成形、颜料着色、多层薄膜或片材，包含：
 - a) 基本由离聚物组成的第一共挤出聚合物层；
 - b) 与所述第一共挤出聚合物层接触的共挤出第二聚合物层，选自离聚物、离聚物-聚乙烯共混物和离聚物-聚酰胺共混物，其中所述共挤出第一或第二聚合物层至少之一包含分布在其中的颜料；以及
 - c) 至少一个与所述第二共挤出聚合物层接触的附加共挤出第三聚合物层。
2. 权利要求 1 的多层薄膜或片材，其中所述离聚物基本上由一种共聚物组成，该共聚物由乙烯和 α, β -烯键不饱和 $C_3 \sim C_8$ 羧酸衍生而来，其中所述共聚物部分地被金属离子中和。
3. 权利要求 1 的多层薄膜或片材，其中所述离聚物-聚酰胺共混物基本由一种或多种形成连续相的聚酰胺或与分散在其中的一种或多种离聚物一起形成共连续相的一种或多种聚酰胺组成，所述离聚物以 60~40 wt% 存在，而所述聚酰胺以 40~60 wt% 存在，以离聚物与聚酰胺的总重量为基准，所述离聚物基本由共聚物组成，该共聚物由乙烯和 α, β -烯键不饱和 $C_3 \sim C_8$ 羧酸衍生而来，其中所述共聚物部分地被金属离子中和；其中在中和前共聚物的平均酸含量以足够高的百分率存在，以致在熔体温度下 55~100 mol% 存在的酸被一种或多种金属阳离子的中和使离聚物的粘度提高到超过聚酰胺的粘度。
4. 权利要求 1 的多层薄膜或片材，其中所述第一共挤出聚合物层是透明的，所述共挤出第二聚合物层包含颜料、染料、薄片或其混合物。
5. 一种可热成形、颜料着色、多层薄膜或片材，它包含：
 - a) 基本由离聚物组成的第一共挤出聚合物层；
 - b) 与所述第一共挤出聚合物层接触、基本由甚低密度聚乙烯组成的共挤出第二聚合物层，其中所述共挤出第一或第二聚合物层至少之一包含分布在其中的颜料；以及
 - c) 至少一个与所述第二共挤出聚合物层接触的附加共挤出第三聚合物层。
6. 权利要求 5 的多层薄膜或片材，其中所述离聚物基本由一种共聚物组成，该共聚物由乙烯和 α, β -烯键不饱和 $C_3 \sim C_8$ 羧酸衍生而

来，其中所述共聚物部分地被金属离子中和。

7. 权利要求 5 的多层薄膜或片材，其中所述第一共挤出聚合物层是透明的，所述共挤出第二聚合物层包含颜料、染料、薄片或其混合物。

5 8. 一种可热成形、颜料着色、多层薄膜或片材，它包含：

a) 基本由离聚物组成的第一共挤出聚合物层；

b) 与所述第一共挤出聚合物层接触、基本由乙烯极性共聚物组成的共挤出第二聚合物层，其中所述共挤出第一或第二聚合物层至少之一包含分布在其中的颜料；以及

10 c) 至少一个与所述第二共挤出聚合物层接触的附加共挤出第三聚合物层。

9. 权利要求 8 的多层薄膜或片材，其中所述离聚物基本由一种共聚物组成，该共聚物由乙烯和 α, β -烯键不饱和 $C_3 \sim C_8$ 羧酸衍生而来，其中所述共聚物部分地被金属离子中和。

15 10. 权利要求 8 的多层薄膜或片材，其中所述第一共挤出聚合物层是透明的，所述共挤出第二聚合物层包含颜料、染料、薄片或其混合物。

11. 一种可热成形、颜料着色、多层薄膜或片材，它包含：

a) 基本由离聚物-聚酰胺共混物组成的第一共挤出聚合物层；

20 b) 与所述第一共挤出聚合物层接触的共挤出第二聚合物层，其中所述共挤出第一或第二聚合物层至少之一包含分布在其中的颜料；以及

c) 至少一个与所述第二共挤出聚合物层接触的附加共挤出第三聚合物层。

25 12. 权利要求 11 的多层薄膜或片材，其中所述离聚物-聚酰胺共混物基本由一种或多种形成连续相的聚酰胺或与分散在其中的一种或多种离聚物一起形成共连续相的一种或多种聚酰胺组成，所述离聚物以 60-40 wt% 存在，而所述聚酰胺以 40-60 wt% 存在，以离聚物与聚酰胺的总重量为基准，所述离聚物基本由共聚物组成，该共聚物由
30 乙烯和 α, β -烯键不饱和 $C_3 \sim C_8$ 羧酸衍生而来，其中所述共聚物部分地被金属离子中和；其中在中和前共聚物的平均酸含量以足够高的百分率存在，以致在熔体温度下 55-100 mol% 存在的酸被一种或多种金属

阳离子的中和使离聚物的粘度提高到超过聚酰胺的粘度。

13. 权利要求 11 或 12 的多层薄膜或片材，其中所述第一共挤出聚合物层包含颜料、染料、薄片或其混合物。

14. 权利要求 11 或 12 的多层薄膜或片材，其中所述第二共挤出聚合物层选自离聚物、离聚物-聚乙烯共混物、离聚物-聚酰胺共混物、甚低密度聚乙烯、乙烯极性共聚物，以及它们的共混物。

15. 一种制造具有离聚物或离聚物-聚酰胺共混物作为外表面的成形制品的方法，包括下列步骤：

a) 挤出离聚物或离聚物-聚酰胺共混物的单层片材或共挤出多层片材，该多层片材包含：

i) 选自离聚物和离聚物-聚酰胺共混物的第一共挤出聚合物层；以及

ii) 至少一个与所述第一共挤出聚合物层接触的附加共挤出第二聚合物层，

其中所述挤出的单层片材，或者所述共挤出第一或第二聚合物层至少之一包含分布在其中的颜料，且其中所述单层片材或所述多层片材的厚度介于 8~60 密耳；

b) 将来自步骤 a) 的所述离聚物或离聚物-聚酰胺共混物的单层片材或者所述多层共挤出片材放入到模具中；和

c) 向所述单层片材或多层共挤出片材注塑回填适当回填材料。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述多层片材包含：

(i) 基本由离聚物组成的第一共挤出聚合物层；

(ii) 与所述第一共挤出聚合物层接触的选自离聚物和离聚物-聚酰胺共混物的第二共挤出聚合物层；以及

(iii) 至少一个与所述第二共挤出聚合物层接触的附加共挤出第三聚合物层。

17. 权利要求 15 或 16 的方法，其中所述离聚物基本由一种共聚物组成，该共聚物由乙烯和 α, β -烯键不饱和 $C_3 \sim C_8$ 羧酸衍生而来，其中所述共聚物部分地被金属离子中和。

18. 权利要求 15 或 16 的方法，其中所述离聚物-聚酰胺共混物基本由一种或多种形成连续相的聚酰胺或与分散在其中的一种或多种离聚物一起形成共连续相的一种或多种聚酰胺组成，所述离聚物以

60-40 wt%存在,而所述聚酰胺以40-60 wt%存在,以离聚物与聚酰胺的总重量为基准,所述离聚物基本由共聚物组成,该共聚物由乙烯和 α, β -烯键不饱和 $C_3 \sim C_8$ 羧酸衍生而来,其中所述共聚物部分地被金属离子中和;其中在中和前共聚物的平均酸含量以足够高的百分率存在,以致在熔体温度下55-100 mol%存在的酸被一种或多种金属阳离子的中和使离聚物的粘度提高到超过聚酰胺的粘度。

19. 权利要求15或16的方法,其中所述第一共挤出聚合物层是透明的,所述共挤出第二聚合物层包含颜料、染料、薄片或其混合物。

20. 权利要求15或16的方法,还包括在将所述片材放入到模具中并注塑回填之前所述单层片材或所述多层共挤出片材热成形的步骤。

21. 权利要求20的方法,其中所述成形制品的外表面具有至少80的图象鲜映性(DOI)和超过60%的沿 20° 角的光泽。

22. 权利要求15或16的方法,其中所述合适的回填材料选自热塑性聚烯烃、聚酯、片材模塑配混料(SMC)、丙烯腈丁基苯乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯、低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、高密度聚乙烯以及它们的混合物。

23. 权利要求15或16的方法,其中所述多层片材还包含一个或多个共挤出聚合物粘合剂层,选自:聚乙烯共混物、乙烯/ α -烯烃共聚物和乙烯弹性体;乙烯-醋酸乙烯酯、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物;乙烯-丙烯酸丁酯共聚物;聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯二醇共聚物树脂;马来酐改性的聚丙烯;包含酸酐接枝的共聚物以及它们的混合物。

24. 权利要求15的方法,其中所述多层片材包含选自下列的共挤出聚合物层:

离聚物单层,透明或颜料着色;

离聚物-聚酰胺共混物单层,颜料着色;

离聚物,透明/聚乙烯-离聚物共混物,颜料着色;

离聚物,透明/聚乙烯-弹性体共混物,颜料着色;

离聚物,透明/离聚物,颜料着色/乙烯共聚物;

离聚物,透明/离聚物,颜料着色/甚低密度聚乙烯;

离聚物,透明/乙烯-酸共聚物,颜料着色/甚低密度聚乙烯,颜料着

- 色;
- 离聚物,透明/乙烯-酸共聚物,颜料着色/甚低密度聚乙烯/烯烃热塑性塑料;
- 5 离聚物,颜料着色/离聚物,颜料着色/乙烯-酸共聚物;
- 离聚物,颜料着色/乙烯-酸共聚物;
- 离聚物,颜料着色/三元共聚物乙烯-酸-丙烯酸酯,颜料着色/烯烃热塑性塑料;
- 离聚物,颜料着色/三元共聚物乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯,颜料着色/烯烃热塑性塑料;
- 10 离聚物,透明/三元共聚物乙烯-酸-丙烯酸酯,颜料着色/烯烃热塑性塑料;
- 离聚物,透明/三元共聚物乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯,颜料着色/烯烃热塑性塑料;
- 离聚物,透明/离聚物,颜料着色/三元共聚物乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯/烯烃热塑性塑料;
- 15 离聚物,透明/乙烯-丙烯酸酯共聚物,颜料着色/乙烯共聚物;
- 离聚物,透明/离聚物,颜料着色/乙烯共聚物/聚乙烯;
- 离聚物,透明/离聚物,颜料着色/乙烯共聚物/聚酯共聚物;
- 离聚物,透明/离聚物,颜料着色/聚酰胺,颜料着色;
- 20 离聚物,透明/离聚物,颜料着色/粘合剂层,颜料着色/热塑性聚烯烃;
- 离聚物,透明/离聚物,颜料着色/粘合剂层/热塑性聚烯烃,颜料着色;
- 离聚物,透明/离聚物,颜料着色/聚乙烯-离聚物共混物;
- 25 离聚物,透明/离聚物,颜料着色/粘合剂/腈共聚物;
- 离聚物-聚酰胺共混物/粘合剂/热塑性聚烯烃;
- 离聚物-聚酰胺共混物/粘合剂/聚酯共聚物;
- 离聚物-聚酰胺共混物/粘合剂/腈共聚物;
- 离聚物-聚酰胺共混物/聚酰胺共聚物;
- 30 离聚物,透明/离聚物,颜料着色/粘合剂层/热塑性聚烯烃;
- 离聚物/离聚物,颜料着色/粘合剂层/聚酯共聚物;
- 离聚物/聚酰胺,颜料着色/粘合剂层/聚酯;

离聚物/聚酰胺, 颜料着色/粘合剂层/回用料/聚酯共聚物; 以及
离聚物/离聚物, 颜料着色/粘合剂层/回用料/粘合剂层/聚酯共聚
物。

25. 权利要求 15 或 16 的方法, 其中所述多层片材还包含一个或
5 多个包含循环回用聚合物的附加共挤出聚合物层。

26. 一种制造热成形多层片材贴面制品的方法, 包括下列步骤:

a) 共挤出多层片材, 它包含:

i) 选自离聚物和离聚物-聚酰胺共混物的第一共挤出聚合物层;

以及

10 ii) 至少一个与所述第一共挤出聚合物层接触的附加共挤出第二
聚合物层,

其中所述共挤出第一或第二聚合物层至少之一包含分布在其中的
颜料;

b) 将来自步骤 a) 的所述多层片材放入到模具中, 其中所述多层
15 片材的厚度介于 8~60 密耳;

c) 将所述片材的温度提高到足以软化所述多层片材的程度; 以
及

d) 使所述软化的片材与模具中的基材轮廓表面共形。

27. 权利要求 26 的方法, 其中所述多层片材包含:

20 (iv) 基本由离聚物组成的第一共挤出聚合物层;

(v) 与所述第一共挤出聚合物层接触的选自离聚物和离聚物-聚酰
胺共混物的第二共挤出聚合物层, 其中所述第二聚合物层包含分布在
其中的颜料; 以及

(vi) 至少一个与所述第二共挤出聚合物层接触的附加共挤出第三
25 聚合物层。

28. 权利要求 26 或 27 的方法, 其中所述多层片材在放入到模具
中之前进行预热以使所述片材软化。

29. 权利要求 28 的方法, 其中模具具有深度撑压。

30. 权利要求 26 或 27 的方法, 其中步骤 (d) 的共形是: 在模具内
30 足以成形制品的压力下, 致使所述制品的表面层密切近似地复制模具
的表面精加工。

31. 权利要求 30 的方法, 其中模具是高度抛光的, 因此在所述

制品表面提供高光泽表面属性。

32. 权利要求 30 的方法，其中模具带有纹理，以便在所述制品上提供带纹理的表面。

33. 权利要求 28 的方法，其中步骤(d)的共形是：在模具内足以
5 成形制品的压力下，致使所述制品的表面层密切近似地复制模具的表面精加工。

34. 权利要求 33 的方法，其中模具是高度抛光的，因此在所述制品表面提供高光泽表面属性。

35. 权利要求 33 的方法，其中模具带有纹理，以便在所述制品
10 上提供带纹理的表面。

36. 一种热成形、颜料着色制品，基本上由粘附了多层薄膜或片材的基材组成，其中所述多层薄膜或片材包含：

a) 基本由离聚物组成的第一共挤出聚合物层；以及

b) 至少一个与所述第一共挤出聚合物层接触的共挤出第二聚合
15 物层，选自离聚物、离聚物-聚乙烯共混物和离聚物-聚酰胺共混物，

其中所述共挤出第一或第二聚合物层至少之一包含分布在其中的颜料。

37. 权利要求 36 的制品，其中所述多层薄膜或片材还包含至少一个与所述第二共挤出聚合物层接触的附加共挤出第三聚合物层。

20 38. 一种制品，基本上由粘附了多层薄膜或片材的基材组成，其中所述多层薄膜或片材包含：

a) 基本由离聚物组成的第一共挤出聚合物层；以及

b) 至少一个与所述第一共挤出聚合物层接触、基本由甚低密度聚乙烯组成的共挤出第二聚合物层，

25 其中所述共挤出第一或第二聚合物层至少之一包含分布在其中的颜料。

39. 权利要求 38 的制品，其中所述多层薄膜或片材还包含至少一个与所述第二共挤出聚合物层接触的附加共挤出第三聚合物层。

30 40. 一种制品，基本上由粘附了多层薄膜或片材的基材组成，其中所述多层薄膜或片材包含：

a) 基本由离聚物组成的第一共挤出聚合物层；以及

b) 至少一个与所述第一共挤出聚合物层接触、基本由乙烯极性

共聚物组成的共挤出第二聚合物层，

其中所述共挤出第一或第二聚合物层至少之一包含分布在其中的颜料。

41. 权利要求 40 的制品，其中所述多层薄膜或片材还包含至少一个与所述第二共挤出聚合物层接触的附加共挤出第三聚合物层。

42. 一种制品，基本上由粘附了多层薄膜或片材的基材组成，其中所述多层薄膜或片材包含：

a) 基本由离聚物-聚酰胺共混物组成的第一共挤出聚合物层；以及

10 b) 至少一个与所述第一共挤出聚合物层接触的附加共挤出第二聚合物层，

其中所述共挤出第一或第二聚合物层至少之一包含分布在其中的颜料。

43. 权利要求 42 的制品，其中所述多层薄膜或片材还包含至少一个与所述第二共挤出聚合物层接触的附加共挤出第三聚合物层。

44. 权利要求 36 - 43 中任何一项的制品，其中基材选自金属、聚合物和聚合物复合材料。

45. 权利要求 36 - 43 中任何一项的制品，其中基材具有印刷的图样或花纹，且所述多层薄膜或片材是透明的。

20

多层膜或片材、成形制品的制法和制品

技术领域

5 本发明涉及多层、共挤出、离聚物热塑性片材和薄膜、用此种片材和薄膜的装饰性表面制造的制品以及制造具有装饰用离聚物薄膜外表面的成形制品的方法。

背景技术

10 为在本节描述发明背景，以及为描述本发明中使用的各种组分，首先参考各种专利。

目前，尤其是在汽车工业中，存在着对各种由聚合物材料制成的盘面（panel）和零件日益增长的需要。此种聚合物盘面和零件的应用提供许多好处。例如，成品组件的重量减轻（对汽车来说尤为重要）；与塑料相关的基本投资比金属低；款式自由度拓宽（在对型号的需求日趋多样化的汽车工业中尤为重要）；以及制造（塑料制模）成本降低。

然而，此种零件和盘面的使用一直受到各种各样问题的制约。典型而言，聚合物贴面的盘面不能提供与高品质汽车装饰（finish）相匹配的表面外观，或者不能为达到高品质装饰效果所需的漆层提供优良结合表面。再者，高品质喷漆可能代价很高，并且带来相当大的环境以及安全和健康问题，尤其是与漆中使用的挥发性有机载体相联系的问题。涉及聚合物零件的其他考虑因素包括与大量户外暴露有关的适当性能以及这些性能的耐久性，包括高光泽、抗冲击强度、高温性能（例如，抗张强度和尺寸稳定性）、低温性能、耐久性、划痕和抗划痕，以及焊缝和涉及复杂零件，例如采用深度撑压（deep draw）制造的零件，的外形变形。为解决这些问题所做的尝试迄今只获得部分成功。

具有漆样外观的贴面膜的生产迄今只获得有限的成功，原因在于将薄膜贴到制品上存在加工问题以及以膜代漆在经济上缺乏诱惑力。能够替代漆样外观的贴面（皮层）膜系统的成形颇为棘手，因为要求薄膜满足许多规格要求，包括外观必须不仅与素色而且与金属色漆都能做到相近。在金属漆领域，必须做出特殊努力控制喷漆表面中随角异色颗粒（effect particle）的尺寸和颗粒的取向，才能显示出要求

的金属外观。漆配方中的扁平或较高“长厚比”颗粒应以一种能获得平坦或平行于表面的取向方式施涂。表征漆中颗粒取向的一种变量叫做“随角异色”，根据与光源成不同角度测得的颜色测定值(L 值)来计算。从塑料彩色贴面在装饰表面市场上所占份额依然非常小这一点可以看出，以具有包括高光泽、户外暴露耐久性、耐化学侵蚀、抗冲击、层粘附力、耐温以及其他性能在内的其他必要表面属性的聚合物贴面系统来复制此种金属外观的尝试，迄今只获得非常有限的成功。

曾经使用过由液态溶剂或分散体系所制成的装饰用复合贴面膜，如美国专利 4,810,540、4,931,324、4,943,680 和 5,342,666 中公开的那些溶剂或分散系。干漆转移产品，如美国专利 5,707,697 中公开的那些，也曾经使用过。美国专利 5,985,079 公开一种熔融挤出涂层作为生产透明涂层的零溶剂涂层方案；以及共挤出，作为某些颜色的底漆/透明涂层生产的方案。EP 0 949 120 A1 提出一种挠性、耐天候装饰片材，具有挤出底层，并以挤出膜的透明外层作为罩面。一种印刷油墨的颜色调节层可包括在底层与透明涂层之间。

美国专利 5,514,427 (Re. 36,457) 的再颁宣称通过采用用液态流延法制备基本没有分子取向的流延聚合物薄膜，可解决由 PVC 和诸如杜邦公司销售的 Tedlar[®] 薄膜之类薄膜所带来的问题。典型而言，此种液态流延膜要求多步骤加工才能给作为具有漆样外观的贴面提供适合热成形和注塑贴面用粘合性能的片材属性。经常是，在此种薄膜中，聚合物、颜料和随角异色颗粒随溶液流延到高光泽薄膜上，随后蒸发掉溶剂。在其他薄膜构造中，颜料和随角异色颗粒被印刷到该表面上，以提供所要求的、如同漆所提供的金属效应取向和外观。不过，这些薄膜经常是未能工业化，原因在于材料或加工成本不划算，或者特性不够好，例如热成形后外观变差，原因包括载有颜料的层太薄或者拉伸后该薄颜料层呈条纹状。

另一种途经是制造带有模塑进去的颜料的“素色”(solid) 零件。例如，Bexloy[®]W 汽车工程树脂，即一种离聚物与聚乙烯的共混物，有时以玻璃纤维增强，由杜邦公司销售，已在诸如汽车保险杠之类模塑零件中获得日益广泛的应用。素色可结合到该材料中，但金属色的结合迄今只获得有限的成功。还有，漆对 Bexloy[®]W 树脂的粘附力很差，而且无法实施要求采用高温烤漆炉 (Original Equipment

Manufacturing (“OEM”)Painting)的涂漆, 因为 Bexloy[®]W 缺乏适宜高温性能。为提高抗划痕, 通常在此种材料上施涂浅纹理, 从而导致丧失“图象鲜映性”(DOI), 一项在汽车工业中用来评价外部装饰感官质量的主要指标。

- 5 另一种已使用的“素色”材料是 Surlyn[®] Reflections Series[™] 树脂, 一种离聚物-聚酰胺共混物, 由杜邦公司销售。用此种工程塑料制成的模塑零件保留了 Bexloy[®]W 的重要性能特征, 具有高光泽, 显示在光滑或“A级”表面最好的漆面质量至少不相上下的 DOI, 尤其是高于 80 的 DOI, 甚至高达 90~95。素色和金属色皆可结合进
10 去, 并且零件可涂漆。高温性能足够允许 OEM 涂漆, 烤漆步骤期间不需要特殊机械装置和吊钩来保持零件的形状。参见, 美国专利 5,866,658。

- 通过彩色模塑, 某些基本投资、操作和污染治理成本, 特别是与漆和溶剂系统相联系的那些, 可以免除。此种实体零件与涂漆的零件
15 相比在使用中比较耐久和较少因天候老化、化学侵蚀和切割而表现出缺陷。然而, 实体零件可能显示一些歪斜、幻影、流线并且, 在具有一定长厚比的薄片或颗粒的情况下, 显示“金属流线”(metallic flow line)之类讨厌的流动诱导的视觉缺陷——因光反射和散射导致颗粒在聚合物中的增亮。实体注塑零件可能并不经济, 因为提供所要求的
20 表面属性的此种较高价值聚合物通常要比需要厚得多才能刚好提供此种表面属性, 而且在许多情况下, 零件的整个厚度可能都是此种较高价值聚合物。

- 日本专利申请(Kokai)号昭 58(1983)-155953 公开一种制造层合模塑体的概念, 它具有聚烯烃层和由层合后具有光泽表面的乙烯- α , β -
25 不饱和羧酸共聚物金属盐制成的表面层。尽管该文献一般地提到, 对于底层(聚烯烃)层合到表面层(离聚物)上——不论是否包括共挤出的中间粘合剂层——的方法不存在特殊限制, 但是其工作实例却唯一地只涉及一种商业级离聚物薄膜(Surlyn[®] A1652)热压到 2 mm 厚聚丙烯或乙
30 烯-丙烯嵌段共聚物的聚烯烃片材上。再者, 其箱形产品的制造包括层合片材的预热和在与阴模相反一面的真空模塑。在现有技术文献中, 未谈及多层、共挤出、离聚物薄膜或片材及其任何优点。

发明公开

本发明一般地涉及一种给聚合物零件(或其他基材,包括金属)贴面以提供高品质表面外观用的多层离聚物热塑性片材(皮层),例如适合汽车内部或外部零件用的、家用电器盘面用的、一般航空领域以及诸如此类用的贴面。该片材显示的彩色外观类似于涂以素色漆的表面,或者涂以包含给外观提供通常被称之为金属漆外观的“特殊效果”颗粒的彩色漆表面。本发明采用装饰片材制造零件的新方法包括单层挤出也涉及多层出片,尤其是具有离聚物或离聚物-聚酰胺共混物罩面层共挤出到选择的第二聚合物层上,所形成的共挤出片材。通过对多层共挤出的离聚物片材(尤其是具有足以自支撑厚度的那些)进行热成形制造的成形制品,以及通过按本发明方法制造的装饰用热塑性单层片材或共挤出片材的回填(back-filling)而制成的制品,具有可与高品质汽车漆面质量相比的高品质表面外观。本发明还提供以该装饰贴面片材作为外表面的成形聚合物制品的成形方法。

尤其是,本发明能够降低制造成本、降低材料成本,并通过控制颗粒取向以及利用材料的透明和半透明颜料与随角异色颗粒的组合提高外观品质。在一种实施方案中,成形制品的制造可在少于传统“干粉漆膜”(dry paint film)的步骤中完成,包括:将本发明挤出热塑性片材,优选经过预热,从未经预成形的扁平的片材的卷直接喂入到注塑贴面模具中,以供回填。本发明片材成形可减少诸如幻影、流线和玻璃痕迹以及与注塑零件相联系的金属外观问题之类表面缺陷。它克服了某些含氟聚合物贴面膜在较深撑压热成形中的加工缺陷,如条纹。通过回填材料与可热成型性表面片材配合使用,本发明能够为制造具有A级(Class A)表面的零件提供巨大灵活性和经济指标的改善。成品零件的性能和成本可通过改变回填材料、在回填材料中加入增挺或其他成分、对回填材料实施特殊加工(例如,发泡)或者在回填材料中加入边角料或等外材料来加以调整。

本发明装饰片材是一种多层片材,其中多层片材的面层(top layer)包含离聚物或离聚物-聚酰胺共混物。该可热成形片材可采用片状多层熔融挤出的方法制造,其中在表面层或片材挤出方法的其他层中含有颜料或薄片颗粒。在离聚物贴面片材构造的情况下,带花纹或图样的薄膜或片材可挤塑涂布或层合到离聚物片材上,其中图样和花纹透出显现。

该制造带有离聚物或离聚物-聚酰胺共混物表面层的片材的方法克服了现有以聚合物为基础的“漆膜”的缺陷和经济约束。多层片材共挤出加工方法提供足够厚的颜料携带层，以致在深度撑压热成形后它们仍保持外观和遮盖力，提供对沿纵向随角异色颗粒取向的控制以满意地复制漆的外观，并且是一步法加工（除了后面的热成形、贴面和/或修边等以外），从而改善在经济上与漆系统竞争的地位。

本发明成形塑料制品具有可与高品质汽车漆面质量相比的高品质表面外观。它可以是热成型片材或回填的（back-filled）热塑性片材。

10 因此，本发明提供多层薄膜或片材，它包含：

- a) 基本由离聚物组成的第一共挤出聚合物层； 以及
- b) 至少一个与第一共挤出聚合物层接触的共挤出第二聚合物层，选自离聚物、离聚物-聚乙烯共混物和离聚物-聚酰胺共混物。

本发明还提供一种多层薄膜或片材，它包括：

- 15 a) 基本由离聚物组成的第一共挤出聚合物层； 以及
- b) 至少一个与第一共挤出聚合物层接触的、基本由甚低密度聚乙烯组成的共挤出第二聚合物层；

或者

- 20 a) 基本由离聚物组成的第一共挤出聚合物层； 以及
- b) 至少一个与第一共挤出聚合物层接触的、基本由乙烯极性共聚物（ethylene polar copolymer）组成的共挤出第二聚合物层；

或者

- 25 a) 基本由离聚物-聚酰胺共混物组成的第一共挤出聚合物层； 以及
- b) 至少一个与第一共挤出聚合物层接触的附加共挤出第二聚合物层。

在以上实施方案每一个中，多层薄膜或片材还可包含至少一个与第二共挤出聚合物层接触的附加共挤出第三聚合物层。该乙烯极性共聚物共挤出第二层优选是酸官能化的共聚物，若面层是离聚物层的话。第二聚合物层优选是马来酐官能化的聚合物，若面层是共挤出的离聚物-聚酰胺共混物的话。优选的是，共挤出聚合物层中一个或多个层包含颜料、染料、薄片（flake）或其混合物。

离聚物优选基本由共聚物组成，后者由乙烯和 α , β -烯键不饱和 $C_3 \sim C_8$ 羧酸衍生而来，其中共聚物部分地被金属离子中和。离聚物-聚酰胺共混物基本由一种或多种形成连续相的聚酰胺或与分散在其中的一种或多种离聚物形成共连续相的一种或多种聚酰胺组成，离聚物以
5 60~40 wt%存在，而聚酰胺以40~60 wt%存在，以离聚物与聚酰胺的总重量为基准，其中离聚物基本由共聚物组成，后者由乙烯和 α , β -烯键不饱和 $C_3 \sim C_8$ 羧酸衍生而来，其中共聚物部分地被金属离子中和；其中在中和前共聚物的平均酸含量以足够高的百分率存在，以致在熔体温度下55~100 mol%存在的酸被一种或多种金属阳离子的中和，使
10 离聚物的粘度提高到超过聚酰胺。

本发明还提供一种制造具有离聚物或离聚物-聚酰胺共混物作为面层的成形制品的方法，包括下列步骤：

a) 将离聚物或离聚物-聚酰胺共混物的单层片材或者多层共挤出片材放入到模具中，其中单层片材或者多层片材的厚度介于8~60密耳，且其中多层片材包含：
15

i) 选自离聚物和离聚物-聚酰胺共混物的第一共挤出聚合物层；以及

ii) 至少一个与第一共挤出聚合物层接触的附加共挤出第二聚合物层；以及
20

b) 向单层片材或多层共挤出片材注塑回填 (injection backfilling) 适当回填材料。

优选的是，片材在该注塑回填之前进行预热，尤其对厚片材和较高熔点离聚物-聚酰胺共混物片材而言。在该方法的一种实施方案中，多层片材包含：

(i) 基本由离聚物组成的第一共挤出聚合物层；
25

(ii) 与第一共挤出聚合物层接触的选自离聚物和离聚物-聚酰胺共混物的第二共挤出聚合物层；以及

(iii) 至少一个与第二共挤出聚合物层接触的附加共挤出第三聚合物层。
30

本发明还提供制造热成形、多层、片材贴面的制品的方法，包括下列步骤：

a) 将多层片材放入到模具中，其中多层片材的厚度介于8~60密

耳，且其中多层片材包含：

i) 选自离聚物和离聚物-聚酰胺共混物的第一共挤出聚合物层；
以及

5 ii) 至少一个与第一共挤出聚合物层接触的附加共挤出第二聚合物层；以及

b) 将片材的温度提高到足以软化多层片材的程度；以及

c) 使软化的片材与模具中基材的轮廓表面共形。

在该方法的一种实施方案中，多层片材包含：

(iv) 基本由离聚物组成的第一共挤出聚合物层；

10 (v) 与第一共挤出聚合物层接触的选自离聚物和离聚物-聚酰胺共混物的第二共挤出聚合物层；以及

(vi) 至少一个与第二共挤出聚合物层接触的附加共挤出第三聚合物层。

15 于是，本发明提供一种基本由在基材上粘附多层薄膜或片材构成的制品，其中多层薄膜或片材包含：

a) 基本由离聚物组成的第一共挤出聚合物层；以及

b) 至少一个与第一共挤出聚合物层接触的、选自离聚物、离聚物-聚乙烯共混物和离聚物-聚酰胺共混物的共挤出第二聚合物层；或者

a) 基本由离聚物组成的第一共挤出聚合物层；以及

20 b) 至少一个与第一共挤出聚合物层接触的、基本由甚低密度聚乙烯组成的共挤出第二聚合物层；或者

a) 基本由离聚物组成的第一共挤出聚合物层；以及

b) 至少一个与第一共挤出聚合物层接触的、基本由乙烯极性共聚物组成的共挤出第二聚合物层；或者

25 a) 基本由离聚物-聚酰胺共混物组成的第一共挤出聚合物层；以及

b) 至少一个与第一共挤出聚合物层接触的附加共挤出第二聚合物层。

发明实施模式

30 在本发明中，下列术语作如下定义：

1、“共聚物”是指包含二或更多种单体的聚合物，这样，该术语旨在涵盖“二元共聚物”和“三元共聚物”，乃至由三种以上共聚单

体生成的聚合物。术语“二元共聚物”和“三元共聚物”分别指仅包含两种和三种单体的聚合物。片语“各种不同单体的共聚物”是指其单元是由各种不同单体衍生而来的共聚物。

2、“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和甲基丙烯酸，且术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

3、“基本由...组成”是指，所列举的组分是不可或缺的，但还可存在较少量其他组分，只要它们不贬损本发明的可操作性。

4、“图象的鲜映性”(DOI)是一种尺度，用以衡量物体在彩色装饰面中的反射与实际物体本身相比的“清晰”或“分明的程度”。(DOI)在 ASTM 标准-284 中被定义为:图象-光泽的鲜映性，用表面反射产生的物体图象清晰度表征的光泽的 n-aspect。DOI 可用根据美国专利 1,155,558 的 BYK-Gardner Wavescan doi 仪器测定。在汽车工业中，光滑或“A级”表面上的满意表面质量通常将具有至少 60，优选 80 或更高的 DOI 值。

5、随角异色(flop)是一种措词和一种计算变量，用以描述或表征外观随观察角度的变化。就其计算而言，它是根据与光源成 3 种不同角度获得的颜色测定值 L 计算的。随角异色值越高，沿不同角度观察时外观变化越大。

6、随角异色颗粒是一种提供某种外观效果或颜色随观察角度变化的加入到漆或颜料中的颗粒。典型的随角异色颗粒为片状铝粉和云母颗粒。通常，随角异色颗粒是扁平并且很薄的，其取向可能在赋予某种外观方面起重要作用。

7、纵向(MD)是指薄膜取向的方向，也即薄膜离开机器或模头的方向，既包括逆此方向，也包括顺此方向。MD 方向既可代表指向机器，也可代表离开机器，二者相差 180°。该术语与薄膜长度相联系。这与横向或“TD”方向相对立，后者是与纵向或流出方向相差 90°的方向，通常指从一侧到另一侧横跨薄膜宽度的方向。

8、CIELAB 色差在 ASTM 标准-284 中被定义为:采用 CIE 1976L*a*b* 对立色标(opponent color scales),根据对 CIE 三刺激(tristimulus)值 X/Y/Z 实施立方根变换所计算出的 n-色差。

9、光泽在 ASTM 标准-284 中被定义为反射的 n-角度选择性，包括决定物体的诸反射光或图象在表面叠加程度的那部分表面反射光。

10、混浊度在 ASTM 标准-284 中被定义为:根据由表面的反射观察,造成物体反差明显降低的样品光泽表面的光 n-散射 (n-scattering of light)。

11、A 级表面是一个表面本身,当涂漆时该表面能产生 80、90、
5 10 的 DOI、光泽和混浊度。

还应当懂得,就本发明目的而言,词句多层薄膜和多层片材的使用总括地指厚度介于约 1 密耳~约 60 密耳的聚合物薄膜和片材。虽然凭感觉找不出一个厚度尺寸能够代表薄膜与片材之间的分界线,但就本发明目的而言,当采用片材一词时,不论在制造涉及片材回填的
10 成形制品抑或由片材制造热成形制品的过程中,一律指 8~60 密耳厚的聚合物材料。

薄膜加工

本领域已知的层合和熔融挤出方法可用来制造本发明可热成形片材。多层片材可在按技术上已知的方式配置和操作的挤出线上制造。
15 本发明的单层或多层片材可作为表面层层合或涂布到其他基材片材上形成装饰片材构造。

在典型的挤出系统中,挑选的固体塑料颗粒以粒料形式喂入到挤出机中,熔融并塑化,通过转移管道压送到供料头中,随后到挤出模头或者直接到模头。熔融物料帘从模头出来沉积到转动辊筒上,后者
20 将正在固化中的聚合物通过两个相反旋转辊筒之间的间隙或辊隙转移到第三辊筒,随后通过另一辊筒之间的夹辊系统 (nip system) 将片材一直拉到卷取 (take-off) 系统的。随后,片材卷绕在芯轴上从而形成片材卷,或者片材可切断成一定长度并以平坦片材形式码放。

在制造多层片材的典型系统中,备有多台挤出机,颗粒被喂入其中,通过挤出机螺杆和加热机筒系统熔融并塑化。获得的熔融物料可
25 经由转移管道压送到共挤出供料头中以便将多股流合并为彼此接触的层。供料头可备有能够更换的模塞,因此允许不同的挤出机和层的组合在生产线上运行。模塞引导物料在供料头中流动并在临离开供料头,即将奔向挤出模头之前使各层汇合。挤出模头具有将单一或多股
30 熔体流展宽和变薄成为更薄、更宽的片材或熔体帘的流动区域或集料管。多层熔体流被展宽和变薄到模头物流宽度和模头缝隙开度。

层与层之间在流变学性质上的“匹配”将决定诸层在模头内一起

展布的好坏。倘若流动性质之间存在着显著差异，则各层可能不都流动到模头宽度。在此种情况下，粘度较低的物料可能流动到模头缝口的末端，而粘度较高的物料的流动宽度将比这小。倘若诸层的流动性质匹配得好，则每个层都将流动到模头的全宽。最后，若流动性质匹
5 配得很差，则由于在模头内以及出模头后空气隙处诸层之间流动不稳定，而无法生产出高质量片材。

替代地，可用不同类型挤出模头，即，多集料管式模头(multiple manifold die)来代替“挤出供料头和单集料管式模头(extrusion feed block and single manifold die)”的布置。在此种情况下，分开的
10 挤出机熔体流直接流入到一个多集料管式模头内的分开的料道或集料管中。在此种情况下，每层沿各自的集料管流动并展宽和变薄到模头流动区域的宽度，然后各层再合并和一起流动成形为多层熔融片材。诸层在此种情况下的合并发生在每个层已经分别变薄和展宽以后靠近模头出口的地方，因此对流动性质方面的不匹配将不那么敏感。
15 按类似的方式，一个以上的层可喂入到一个单独的集料管中，在该集料管中这多个层可展宽和变薄。

熔融流以熔体帘形式离开模头，并在刚好要接触较大直径辊筒之前流入到一金属辊表面上。这两个辊筒彼此反向旋转。两个辊筒之间的间隙被调整到提供一均一缝口，被称之为辊隙。熔融塑料与两个
20 辊筒接触着被送过控制的缝口间隙。该辊筒组在片材上提供较高光泽表面并给片材提供较为均一的厚度。该主辊筒是一个高度抛光的辊筒，与片材之间的接触长度占到其周长的大约一半，随后固化中的塑料被释放到，就典型而言，下游卷取辊系统第三辊。片材随后被夹在辊筒之间的另一辊隙系统中，在该系统中片材受到辊筒的拉伸。随后，片
25 材卷绕到芯轴上成卷，或者替代地，可切断到一定长度并码放。

在实践中，存在若干供熔融物料挤出模头的替代方案。例如，模头位置可重新调整，以便首先将熔体帘恰好在辊隙前跌落到较大辊筒上并与之接触。另一个范例布置位置将模头安装成介于垂直与水平之间的一定角度，结果从模头产生垂直或水平的熔融流。还有，替代提
30 供辊隙的第二辊筒，可采用其他手段将熔融塑料压抵在辊筒上，例如利用空气流将熔融片材压抵在辊筒上。

共挤出片材

从该片材加工生产出来的片材外观可具有几个影响其外观和性能的变量。片材可具有透明表面层，而底层则包含颜料和随角异色颗粒，若是离聚物片材的话；或者它可具有颜料着色的表面层，其中可含或不

5 不含随角异色颗粒，离聚物-聚酰胺共混物就是这种情况。在以上两种情况的任何一种中，底层当中的一层或多层可包含颜料或颗粒。

片材的外观可随着所用颜料共混物，和随角异色颗粒一若存在的话一的取向而改变。对于仅加入素色颜料的情况理想的是，扁平片材的颜色将不随观察方向而改变，倘若目的是匹配典型漆外观表面的话。然而，随角异色颗粒在片材挤出中却遇到影响颜色和外观的多轴

10 颗粒取向的问题。现已发现，在片材挤出中可利用适当设备和操作技术在一定程度上控制薄片颗粒朝着趋向与表面平行的颗粒取向。这对于提供一种与涂漆表面更接近的匹配、尽量减少随观察方向的色差以及尽量减少颜料着色片材产品与涂漆表面之间的色差，都是必要的。

现已发现，根据沿片材产品逆 MD(纵向)和顺 MD 方向所做颜色测定结果计算出的随角异色值差异可大大缩小，进而使随观察方向产生的

15 色差大大缩小。一种缝口张得相当大的单集料管式模头提供了小于约 2 的随角异色差值，而当该模头操作在模头缝口张开程度被认为较为典型的状态时，随角异色值为约 4。该模头不具有短成形段长度 (short land length)。在另一种具有 2 个集料管和一个短成形段长度

20 的模头上，在典型、低和高缝口设定值情况下随角异色差值据发现都高于 3，且不受缝口影响。根据这些初步、有限的的数据，用随角异色计算值表征的颗粒取向可利用模头缝口和模头出口特征的组合加以影响。

金属外观可通过层固有的透明性、半透明颜料以及该层中所用随

25 角异色颗粒三者的结合来实现，利用这三种手段能使得平坦金属表面看上去具有较少光散射，并在较大深度上提高外观和强调随角异色，或随观察角度而改变外观这样一种可心的属性。为提供遮盖力以便尽量减少来自底下表面或层的不希望光反射，可采用一种载有颜料和薄片的厚层，或者可采用较高浓度颜料和薄片，或者可利用一种具有颜

30 料和/或薄片的下层来影响外观。

离聚物-离聚物或离聚物-酸共聚物的透明/彩色层的组合作为片材中头两个层，将提供该表面层以抗划伤、高透明度、户外暴露耐久

性、耐化学和高光泽的可心特性，还可再配合一个具有优良粘合相容性、因上面所述流动性差异和外观属性引起界面干扰所导致的变形极小的第二透明层。另外，离聚物罩在其他层材料如 EVA 或 E-丙烯酸酯或 PE 型材料上，也可提供满意外观系统，尽管这些系统可能不提供高5 水平粘附力或金属颗粒的反射深度和鲜映性。

加入到外观层中的添加剂可能要求使用相容的载体，以尽量减少因材料不相容导致在不相容界面的光折射从而产生的混浊。添加剂包括颜料或随角异色颗粒载体、紫外添加剂载体或抗静电添加剂载体。相容载体材料包括离聚物、酸共聚物、EVA、E-丙烯酸酯共聚物或衍10 生物。

可热成形皮层

本发明可热成形皮层所具备的属性包括热成形中的良好成形性和脱模性能、优异 DOI、高光泽和低混浊表面外观、素色和金属色外观、优良抗划痕、优良耐天候老化、优良耐冲击和优良耐化学。它可成形15 为聚合物零件贴面用耐天候老化装饰片材。该片材具有离聚物或离聚物-聚酰胺共混物罩面。

下面将描述本发明使用的离聚物和离聚物-聚酰胺共混物。该装饰片材可以是单层或多层。当是多层时，多层片材的至少面层由离聚物或离聚物-聚酰胺共混物制成。

20 单层片材优选为约 1~约 50，替代地约 2~约 20 密耳厚。多层片材优选为约 8~约 60，替代地约 12~约 40 密耳厚。然而，要知道，更厚的尺寸，如 60~400 密耳，替代地 80~180，可轻易地达到，并且仍保持本发明优点当中的许多，用于要求较高挺度的较大零件的热成形。

25 多层贴面膜可专门定制，以适应范围广泛、各种各样具体用途的需要。例如，皮层构造中的诸层可提供颜料着色的素色、珠光颜料和/或其他金属外观特性着色用珠光颜料(参见美国专利 6,060,135，特别是列 4，行 25~40)、操作要求的挺度、热成形性能、层粘合功能和粘附在回填材料上以形成成形模塑制品的背面层。

30 某些典型皮层构造包括(其中“/”符号代表界面层，括号内给出添加剂)：

离聚物单层(透明或颜料着色)

- 离聚物-聚酰胺共混物单层(颜料着色)
- 离聚物(透明)/聚乙烯-离聚物共混物(颜料着色)
- 离聚物(透明)/聚乙烯-弹性体共混物(颜料着色)
- 离聚物(透明)/离聚物(颜料着色)/乙烯共聚物
- 5 离聚物(透明)/离聚物(颜料着色)/甚低密度聚乙烯
- 离聚物(透明)/乙烯-酸共聚物(颜料着色)/甚低密度聚乙烯(颜料着色)
- 离聚物(透明)/乙烯-酸共聚物(颜料着色)/甚低密度聚乙烯/烯烃热塑性塑料
- 10 离聚物(颜料着色)/离聚物(颜料着色)/乙烯-酸共聚物
- 离聚物(颜料着色)/乙烯-酸共聚物
- 离聚物(颜料着色)/三元共聚物乙烯-酸-丙烯酸酯(颜料着色)/烯烃热塑性塑料
- 离聚物(颜料着色)/三元共聚物乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水
- 15 甘油酯(颜料着色)/烯烃热塑性塑料
- 离聚物(透明)/三元共聚物乙烯-酸-丙烯酸酯(颜料着色)/烯烃热塑性塑料
- 离聚物(透明)/三元共聚物乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(颜料着色)/烯烃热塑性塑料
- 20 离聚物(透明)/离聚物(颜料着色)/三元共聚物乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯/烯烃热塑性塑料
- 离聚物(透明)/乙烯-丙烯酸酯共聚物(颜料着色)/乙烯共聚物
- 离聚物(透明)/离聚物(颜料着色)/乙烯共聚物/聚乙烯
- 离聚物(透明)/离聚物(颜料着色)/乙烯共聚物/聚酯共聚物
- 25 离聚物(透明)/离聚物(颜料着色)/聚酰胺(颜料着色)
- 离聚物(透明)/离聚物(颜料着色)/粘合剂层(颜料着色)/热塑性聚烯烃
- 离聚物(透明)/离聚物(颜料着色)/粘合剂层/热塑性聚烯烃(颜料着色)
- 30 离聚物(透明)/离聚物(颜料着色)/聚乙烯-离聚物共混物
- 离聚物(透明)/离聚物(颜料着色)/粘合剂/脘共聚物
- 离聚物-聚酰胺共混物/粘合剂/热塑性聚烯烃

离聚物-聚酰胺共混物/粘合剂/聚酯共聚物

离聚物-聚酰胺共混物/粘合剂/腈共聚物

离聚物-聚酰胺共混物/聚酰胺共聚物

离聚物(透明)/离聚物(颜料着色)/粘合剂层/热塑性聚烯烃

5 离聚物/离聚物(颜料着色)/粘合剂层/聚酯共聚物

离聚物/离聚物(颜料着色)/粘合剂层/回用料/粘合剂层/聚酯共聚物

离聚物/聚酰胺(颜料着色)/粘合剂层/聚酯, 以及

离聚物/聚酰胺(颜料着色)/粘合剂层/回用料/聚酯共聚物。

10 该装饰片材可粘合到多种多样基材上以提供高品质表面外观, 如适合汽车内、外部零件用的或其他盘面。它还可用作“薄”装饰表面层, 加在“厚零件”塑料基材上, 随后再热成形为制品。

15 颜料着色离聚物-聚酰胺共混物和罩在颜料着色基材表面上的透明离聚物可为塑料零件提供宝贵的表面属性, 尤其是提供给目前涂漆的那些。

任选地, 颜料和/或薄片颗粒可包括在多层片材加工中的表面层或其他层中。在离聚物片材构造的情况下, 离聚物可涂布或层合在带花纹或图样的薄膜或者带透过表面层显现的图样或花纹的片材上。

20 离聚物-聚酰胺共混物的高温性能足以保证模塑零件的 OEM 涂漆 (OEM Painting), 而不需要特殊机械装置或吊钩在烤漆步骤期间保持零件形状。

成形制品的成形方法

25 采用本发明装饰热塑性片材的成形制品可按技术上已知的方法制造, 包括注塑贴面 (injection cladding)、压塑和直接热成形。该装饰热塑性片材也可层合到基材上形成制品。

30 一种特别有用的方法是注塑贴面, 例如公开在美国专利 5, 725, 712(见列 16~20)中的。该装饰热塑性片材或共挤出片材可回填各种各样回填材料。扁平片材, 优选预热过的, 可直接送入到注塑贴面模具中以便回填, 不需要预先将片材热成形。通过预热, 可制造深度撑压的形状, 而不会造成问题。

直接热成形在要热成形的片材本身足够厚, 能够提供制品所需要的挺度和刚度时尤其有用。制造此种直接热成形制品尤其有用的是具

有离聚物或离聚物-聚酰胺共混物表面材料的共挤出片材。

比较薄(典型地, 15~50 密耳)的装饰片材可分两步加工, 先热成形为模具的形状, 然后插到注塑模具或片材模塑配混料(SMC)压塑模具上进行贴面。

- 5 当采用由离聚物制造的装饰片材时, 据发现, 不需要像“漆膜”系统那样自始至终保持片材的光泽。相反, 软化点低的离聚物的表面光泽可在最终回填步骤中随着该薄膜在回填步骤中接触注塑模具的抛光表面而得到改善。此种性能克服了皮层的操作划痕, 降低皮层片材的操作成本和提供一种更为灵活和操作要求宽松的方法。优选的是,
- 10 注塑模具的温度应介于约 10~约 50℃。回填熔融聚合物的温度应高到足以软化离聚物或离聚物-聚酰胺皮层, 以便使之达到与模具很好地共形并获得高光泽。

成形塑料制品

- 上面讨论的可热成形皮层可成形为一种在其外表面带有装饰皮层的成形聚合物制品。本发明的成形制品包括汽车车身板、反光镜、装饰件、隔栅、罩子、运动公用车辆车身板、家用电器盘面以及诸如此类。本发明的成形聚合物制品特别是一种代表可与高品质汽车漆膜质量相比的高品质表面外观的制品。它们显示高光泽、低光泽或带纹理外观并具有改善的抗划痕。此种模塑制品一般都表现出至少 80, 经常
- 15 高达 90~95 的 DOI。素色和金属色可结合到内部, 且该零件还可涂漆。

- 采用本发明可热成形片材作为面层的成形制品, 特别是加入了离聚物和离聚物-聚酰胺共混物用的标准紫外稳定剂的, 将显示优良耐候老化, 当长时间暴露于紫外光时特别稳定。此种制品显示外用模塑零件所需要的低色移, 例如采用 CIE 1976(CIE LAB)色标测量。当
- 20 暴露于 2500 kJ/m² 氙弧耐候老化仪(SAE J1960)时它们表现出小于约 3 的 ΔE 色移值(一种被认为适合汽车外用的数值)。采用本发明可热成形片材可制成 DOI 至少为 80、抗划痕卓越的改进汽车仪表板。

离聚物

- 本发明离聚物可通过以金属离子中和乙烯与 α, β -烯键不饱和 C₃~C₈ 羧酸的直接共聚物(“乙烯-酸共聚物”)衍生而来。所谓“直接共聚物”是指, 该共聚物是通过诸单体在一起同时聚合制成的, 以区别于“接枝共聚物”, 后一种情况是一种单体接到或聚合到现有聚合物
- 30

链上。制备此种离聚物的方法是熟知的，描述在美国专利 3,264,272 中。作为该离聚物基础的直接乙烯-酸共聚物的制备描述在美国专利 4,351,931 中。具有高含量酸的乙烯-酸共聚物难以在连续聚合反应器中制备，因为单体-聚合物发生相分离。然而，此种困难可通过如美国专利 5,028,674 中描述的“助溶剂技术”或者通过比制备较低酸含量共聚物所用压力高一些的压力加以克服。

制备本发明离聚共聚物使用的乙烯-酸共聚物可以是 E/X/Y 共聚物，其中 E 是乙烯；X 是软化共聚单体 (softening comonomer)；Y 是 α, β -烯键不饱和 $C_3 \sim C_8$ 羧酸，尤其是丙烯酸或甲基丙烯酸。然而优选的是，乙烯-酸共聚物是二聚物 (不含软化单体)。优选的酸部分是甲基丙烯酸和丙烯酸。

所谓“软化”是指，使得聚合物结晶度降低。合适的“软化”共聚单体 (X) 是选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的单体，其中烷基基团具有 1~12 个碳原子，当存在时，它可占到乙烯-酸共聚物的最高 30 (优选最高 25，最优选最高 12) wt%。

优选的乙烯-酸二聚物是乙烯-丙烯酸和乙烯-甲基丙烯酸。具体的其他共聚物包括乙烯-丙烯酸正丁酯-丙烯酸、乙烯-丙烯酸正丁酯-甲基丙烯酸、乙烯-丙烯酸异丁酯-甲基丙烯酸、乙烯-丙烯酸异丁酯-丙烯酸、乙烯-甲基丙烯酸正丁酯-甲基丙烯酸、乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸、乙烯-丙烯酸甲酯-丙烯酸、乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸、乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸和乙烯-甲基丙烯酸正丁酯-丙烯酸 (其中连字符代表共聚单体)。

在本身作为一个层的离聚物中，中和前酸部分在乙烯-酸共聚物中所占摩尔百分数 (即，羧基基团， $-COOH$ ，相对于一摩尔基准的摩尔百分数而言) 优选是 0.54~1.26%，替代地 0.68~1.11%，或 0.82~0.96%，且中和度优选介于 30~100%，替代地 40~80%，或 45~70%。以聚合物摩尔数为基准，在本身作为一个层的离聚物中，中和前酸部分在乙烯-酸共聚物中所占摩尔百分数是 3.3~8.3%，替代地 4.1~7.2%，或 4.6~6.2%，且中和度优选是 25~100%，替代地 35~80%，或 45~70%。较高的酸百分数和较高中和度是改进抗划痕和透明度或装饰表面透明离聚物构造中湿外观 (wet look) 所优选的。就乙烯-甲基丙烯酸共聚物而言，甲基丙烯酸的重量百分数优选大于 8%，更优

选大于 10%，替代地大于 12%，优选介于 13~19%。就乙烯-丙烯酸共聚物而言，丙烯酸百分数大于 7%，更优选大于 9%，替代地大于 10%，优选介于 11~17%。离聚物的共混物也可用来提高抗划伤性能，同时又保持足够的耐温性。

- 5 虽然中和剂(例如，氧化锌、氧化镁和氧化钙)可以固体形式加入，但它优选以在乙烯-酸共聚物载体中的浓液(concentrate)形式加入。该浓液是通过谨慎选择乙烯-酸共聚物和掺混条件以保证中和剂不显著地将该载体中和而制成的。该中和用浓液也可包含少量(最高约 2 wt%)金属阳离子的一种或多种盐(例如，乙酸盐和硬脂酸盐)。该酸共聚物
- 10 可通过采用不同的中和剂，从而利用离子的混合物中和，这样可提供增强的抗划痕。

本发明离聚物透明、具有低混浊度。它们还具有在此类材料采用的热成形温度下的优异熔体强度，因此容许大零件采用深度撑压成形。

- 15 离聚物层在紫外线照射期间会降解和龟裂。合适的紫外添加剂如受阻胺光稳定剂、紫外光吸收剂以及其他合适的稳定剂，能增加层的耐久性和耐受长期户外暴露的外观。

- 表面离聚物层由于表面静电荷作用会吸引灰尘。在面层和第二层中加入抗静电剂可减少灰尘粘附，从而改进片材的加工和减少最终制
- 20 品出现表面缺陷的潜在可能。

离聚物-聚酰胺共混物

本发明使用的离聚物-聚酰胺共混物是一种或多种聚酰胺与一种或多种离聚物，其中离聚物分散在连续(或共-连续)聚酰胺相中。它

25 优选采用美国专利 5,866,658 中公开的方法制造。

- 离聚物，正如上面较详细地说明的，优选是包含乙烯和 α, β -烯键不饱和 $C_3 \sim C_8$ 羧酸的直接共聚物，其中直接共聚物在中和前的平均酸含量较高，且其中该酸的 55~100 mol%被一种或多种金属阳离子中和。优选的是，不饱和 $C_3 \sim C_8$ 羧酸是甲基丙烯酸，占到乙烯与甲基丙
- 30 烯酸的直接共聚物的 15~25 wt%；或者是丙烯酸，占到乙烯与丙烯酸的直接共聚物的 14~25 wt%。优选的是，用于中和羧酸的金屬阳离子也与聚酰胺的酰胺键相互作用。优选的是采用锌。

用于制造本发明离聚物-聚酰胺共混物中使用的离聚共聚物的乙

烯-酸共聚物具有以高含量存在的酸部分。被视为“高”的含量将取决于使用的是何种酸部分，尤其是该酸部分的分子量。在乙烯-甲基丙烯酸的情况下，优选的酸含量介于共聚物的 13~25，(优选 14~25，更优选 15~22) wt%。在乙烯-丙烯酸的情况下，优选的酸含量介于共聚物的 8~25，(优选 9~25，更优选 10~22) wt%。具体地，结合本文的公开内容，本领域技术人员将能够确定就其他酸部分而言为获得要求的光泽水平和耐磨所需要的“高”酸含量。

要知道，将一种以上共聚物掺混起来，其中一种或多种的酸含量虽在本发明的“高”范围之外，只要获得的中和前平均酸含量落在优选的高百分数酸含量范围内，都是可能的。优选的是，在共混物的情况下，作为离聚物组分前体的每种酸共聚物中酸的重量百分数应接近优选的范围，最优选它们应落在该范围内。

酸部分优选被金属阳离子高度中和，尤其是被单价和/或二价金属阳离子中和。优选的是用与尼龙相容的金属阳离子实现该中和，就是说所用的阳离子同时也与聚酰胺的酰胺键相互作用。优选的金属阳离子包括钠、锂、镁、钙和锌，或者此类阳离子的组合。阳离子的共混物最优选。钾和钠是较差的选择。镁和钙优选与锌组合使用。

聚酰胺组分，正如在下面将更充分的说明的，优选具有高到足以提供机械性能但低到足以产生所要求相关关系的熔融-掺混条件下的粘度。聚酰胺包含半结晶聚酰胺，优选聚己内酰胺(尼龙 6)。它还可包含半结晶与无定形聚酰胺的共混物，其中无定形聚酰胺部分占到总聚酰胺重量的最高达 70%。可使用的无定形聚酰胺是六亚甲基二胺-间苯二甲酰胺-对苯二甲酰胺三元共聚物。

优选的是，该共混物是 60~40(更优选 50~45，还有 60~55) wt% 离聚物和 40~60(更优选 50~55，还有 40~45) wt% 聚酰胺(百分数以总离聚物与聚酰胺为基准)。优选的是，离聚物大部分以平均直径优选约 0.1~约 0.2 μm 的小、基本球形颗粒以合理均一的方式分散在连续聚酰胺相中。另外，离聚物也优选大部分以以平均断面直径(短轴长度)优选约 0.1~约 0.2 μm 的长圆、曲线、椭圆形状的颗粒以合理均一的方式分散在连续聚酰胺相中。其长轴与短轴长度的平均比值可介于约 2~约 10 或更高。

共混物还可包含诸如聚酰胺和离聚物用的紫外光稳定剂、抗氧化

剂和热稳定剂、颜料和染料、填料、防滑剂、增塑剂、成核剂以及诸如此类的成分。优选的是，这些成分的存在量介于约 1~约 3(优选约 1.5~约 3)重量份每 100 重量份离聚物-聚酰胺共混物，但可更低或更高。

5 在采用该优选的方法时，为达到所要求的形态(离聚物分散在连续或共-连续尼龙相中)，离聚物必须具有足够高的酸含量并被中和到足以获得比尼龙高的粘度的程度。聚酰胺的粘度应高于低中和程度时乙烯-酸共聚物或离聚物的，但应低于高中和程度的离聚物的。它优选这样制备：首先将部分中和的、较低粘度、足够高酸含量的乙烯-酸共聚物掺混到尼龙中，然后在强烈混合条件下进行熔体掺混的同时进
10 一步中和以充分地提高离聚物粘度。可用未中和的(或低度中和的)、高酸乙烯-酸共聚物与聚酰胺进行熔体掺混，而其所有的中和全部在该熔体掺混期间完成。在高度中和以及加工条件下，离聚物的粘度将超过聚酰胺的。

15 优选的中和程度将取决于所用乙烯-酸共聚物和所要求的性能。按照 190°C、2160 g 重力条件下在 10 min 内流出 0.0823 英寸小孔的离聚物克数(g/10 min) (ASTM D-1238 条件 E) 衡量，共混物的中和应足以将共混物中离聚物的熔体指数(MI)，提高到这样的水平，即，若离聚物单独(不在该尼龙共混物中)被中和到这样的水平，将有非常低
20 至基本上没有流量(优选小于约 0.2 g/10 min)。例如，就乙烯与 19 wt% 甲基丙烯酸的乙烯-酸二聚物而言，当二聚物被中和到所指出的程度时将达到下列 MI 值：

%中和	MI (克/10 min)
0	60
~38	2.7
~52-58	0.71
~60	0.17
~67	0.13
~90	0 至 0.015

在此种情况下，中和百分数应等于或大于约 60%，因为从小孔出来的离聚物克数低于 0.2 g/10 min。本领域技术人员可轻易地确定其他离聚物的优选中和百分数。优选的是，在最终的与聚酰胺的熔体共混物中，酸的中和摩尔百分数介于 65~100%，更优选 75~100%，替代地 75~85%。

可调节酸含量和中和度来达到所要求的特定性能。光泽可通过提高平均酸含量来提高。高中和度产生较硬、较光泽的产品，而较为适中的中和则产生较坚韧的产品。

聚酰胺

半结晶聚酰胺可用于本发明离聚物-聚酰胺共混物中。术语“半结晶聚酰胺”乃是本领域技术人员熟知的。适合本发明的半结晶聚酰胺通常是由内酰胺或氨基酸或者由二胺如六亚甲基二胺，与二元酸如癸二酸的缩合来制备。此类聚酰胺的二元共聚物和三元共聚物也包括在内。优选的半结晶聚酰胺是聚己内酰胺(尼龙 6)、聚己二酰己二胺(尼龙 6, 6)，最优选尼龙 6。其他可用于本发明的半结晶聚酰胺包括尼龙 11、尼龙 12、尼龙 12, 12 和共聚物和三元共聚物如尼龙 6/6, 6、尼龙 6/6, 10、尼龙 6/12、尼龙 6, 6/12、尼龙 6/6, 6/6, 10 和尼龙 6/6T。

无定形聚酰胺可用来替代一部分半结晶聚酰胺以提高该尼龙相的玻璃化转变温度(Tg)和降低该材料能够热成形的温度。最高约 70 wt%，优选最高约 25~60 wt%聚酰胺相可以是无定形聚酰胺。术语“无定形聚酰胺”乃是本领域技术人员熟知的。“无定形聚酰胺”当在本文中使用时，是指缺乏结晶的那些聚酰胺，正如在差示扫描量热计以 10°C/min 加热速率(“DSC”)测定(ASTM D-3417)，缺乏吸热结晶熔融峰所显示的。

可使用的无定形聚酰胺的例子包括：间苯二甲酰六亚甲基二胺、间苯二甲酰/对苯二甲酰/六亚甲基二胺三元共聚物，其中间-/对-苯二甲酰部分的比例是 100/0~60/40；对苯二甲酰 2, 2, 4-与 2, 4, 4-三甲基六亚甲基二胺的混合物、六亚甲基二胺和 2-甲基五亚甲基二胺与间-或对苯二甲酸的共聚物，或者这些酸的混合物。以具有高含量对苯二甲酸部分的间/对苯二甲酰六亚甲基二胺为基础的聚酰胺也可使用，只要结合进第二种二胺如 2-甲基二氨基戊烷以便生成可加工无定形聚合物。无定形聚酰胺可包含，作为共聚单体，少量诸如己内酰胺

或月桂内酰胺之类的内酰胺，即使以单独这类单体为基础的聚合物并非无定形的，但只要它们不造成聚酰胺的结晶。另外，最高约 10 wt% 液态或固态增塑剂如甘油、山梨醇、甘露醇或芳族磺酰胺化合物(例如 Monsanto 公司的“Santicizer 8”)，可包括在无定形聚酰胺内。

- 5 无定形聚酰胺可以是乙烯-乙烯醇与无定形尼龙的共混物，其中聚酰胺组分占到 EVOH 加聚酰胺整个组合物的约 5~约 95 wt%，优选约 15~约 70 wt%，最优选约 15~约 30 wt%。

回填材料

- 10 回填材料可包括多种多样聚合物。这些材料包括热塑性聚烯烃(TPO)、聚酯(PET)、片材模塑配混料(SMC)、丙烯腈丁基苯乙烯(ABS)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、聚氨酯(PU)、聚乙烯，包括低密度聚乙烯(LDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)，或者高密度聚乙烯(HDPE)，以及其他材料。回填材料还可包括从片材加工过程中循环回用的边角料。

- 15 在注塑贴面中，在回填注入操作期间对于回填材料可采用替代回填方法，诸如泡沫发生或气体注入之类。采用这些替代回填方法或在回填材料中采用填料依然可以维持高光泽装饰表面。

- 20 通过恰当的罩面片材设计，来自玻璃或回填材料中的其他填料的表面缺陷可得到避免。通常用于增挺的玻璃型填料，由于玻璃透过表面会显露出来故常常造成表面质量不良。此种贴面膜的采用可提供一种制品，它具有含玻璃的背衬材料起到增挺作用，然而其表面却没有玻璃表面缺陷。

粘合剂层

- 25 本发明使用的粘合剂层包括能够粘附在与之接触的薄膜或基材上形成熔体粘合层的技术上熟知的那些薄膜。基于各种各样聚乙烯的可共挤出粘合剂是熟知的。例如，聚乙烯共混物、乙烯/ α -烯烃共聚物、极性乙烯二元-或三元共聚物和/或对离聚物具有粘性的乙烯弹性体或橡胶，或者对离聚物-尼龙合金具有粘性的乙烯共聚物，如乙烯-醋酸乙烯(EVA)、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(EA和EMA)、以及乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(EBA)。其他的包括：聚丙烯(PP)和马来酞改性的包括聚
30 丙烯的聚合物，对 TPO 或 PP 以及离聚物-聚酰胺共混物具有粘性；或者 PET 或 PETG 共聚物树脂，对含较高共聚物的乙烯共聚物具有粘性；

或者离聚物-聚酰胺共混物，对尼龙共聚物具有粘性，例如 Evamide[®]。另一类乙烯为主成分的聚合物共混物，尤其是含有酸酐接枝的共聚物，表现出对离聚物-尼龙合金改善的粘性。

5 粘合剂层提供防止加工和最终使用期间在表面层与其下面功能层之间脱层的作用。

乙烯极性共聚物

本发明使用的乙烯极性共聚物通常包括通过乙烯与一种或多种具有酸或与酸相关官能团的极性共聚单体共聚而衍生的任何聚合物。它们作为一个聚合物层在多层薄膜或片材中的作用可能与上面所描述的
10 粘合剂层相似。乙烯极性共聚物包括通过直接共聚或通过接枝以及诸如此类的方法制备的聚合物。酸或与酸相关的官能团通常涉及包含羧基基团、羧基基团的酯、酸酐等的共聚单体，包括诸如醋酸乙烯之类的乙烯基羧酸酯。因此，乙烯极性共聚物包括，例如(但不限于)诸如包含马来酐、丙烯酸、甲基丙烯酸以及(甲基)丙烯酸的各种酯；即(甲
15 基)丙烯酸酯，的乙烯共聚物之类的聚合物。乙烯极性共聚物还包括 EVA 型共聚物。

其他成分

通常混炼到塑料中的添加剂皆可包括在该共混物中，例如，紫外
20 (UV)稳定剂、UV 吸收剂、抗氧化剂、热稳定剂、抗静电添加剂、加工助剂、颜料以及诸如此类。当包括时，这些成分优选以约 1~约 3(优选约 1.5~约 3)重量份每 100 重量份离聚物-聚酰胺共混物的含量存在，但也可以更低或更高的含量存在。这些成分优选以约 0.3~约 3(优选约 0.6~约 1.3)重量份每 100 重量份量存在于单独离聚物的表面层。

25 特别重要的是，倘若零件预期将暴露于紫外光(UV)，要加入一种或多种尼龙和离聚物用的 UV 稳定剂。有用的典型紫外稳定剂包括：二苯酮类，如羟基十二烷氧基二苯酮、2,4-二羟基二苯酮、包含磺酸基团的羟基二苯酮等；三唑，例如 2-苯基-4-(2'-2''-二羟基苯甲酰)-三唑；取代的苯并噻唑，如羟基苯基噻唑等；三嗪，如三嗪的 3,5-二烷基-4-羟苯基衍生物、二烷基-4-羟苯基三嗪、羟苯基-1,3,5-三嗪等
30 的含硫衍生物；苯甲酸酯，如二羟苯基丙烷的二苯甲酸酯、二羟苯基丙烷的叔丁基苯甲酸酯等；以及其他如含低级烷基硫代亚甲基的酚

类, 取代的苯, 如 1,3-双-(2'-羟基苯甲酰)苯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸的金属衍生物、不对称草酸、二芳基酰胺、烷基羧苯基-硫代链烷酸酯以及双哌啶基衍生物的受阻胺。

5 优选的紫外稳定剂和吸收剂, 全部可由汽巴嘉基公司购得, 是: Tinuvin[®]234 (2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1-甲基-1-苯乙基)苯酚)、Tinuvin[®]327 (2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑)、Tinuvin[®]328 (2-(2'-羟基-3',5'-二叔戊基苯基)苯并三唑)、Tinuvin[®]329 (2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑)、Tinuvin[®]765 (双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯)、Tinuvin[®]770 (双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯)、Tinuvin[®]928、(Chimassorb 2020 (1,6-己二胺, N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)-聚合物, Chimassorb 119 (1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺, N,N''-[1,2-乙烷-二基-双[[[4,6-双-[丁基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-1,3,5-三嗪-2-基]亚氨基]-3,1-丙二基]]双[N',N''-二丁基-N',N''-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-以及 ChimassorbTM944 (N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺聚合物与 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和 2,4,4-三甲基-1,2-戊胺(pentanamine))。

15 优选的热稳定剂, 全部可由汽巴嘉基公司购得, 是: Irganox[®]259 (1,6-己二醇的双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)、Irganox[®]1010 (3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基丙酸, 2,2-双[3-[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]-1-氧丙氧基]甲基]-1,3-丙二基酯)、Irganox[®]1076 (十七烷醇的 3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)、Irganox[®]1098 (N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)、Irganox[®]B215 (33/67 Irganox[®]1010 与三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯的共混物)、Irganox[®]B225 (50/50 Irganox[®]1010 与三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯的共混物)以及 Irganox[®]B1171 (50/50 Irganox[®]1098 与三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯的共混物)。

优选的加工助剂包括二硬脂酸铝和硬脂酸锌、尤其是硬脂酸锌。

30 颜料既包括透明颜料, 如无机硅质颜料(例如, 二氧化硅颜料), 也包括涂料组合物中使用的传统颜料。传统颜料包括金属氧化物如二氧化钛和氧化铁; 金属氢氧化物; 金属薄片如薄铝片; 铬酸盐如铬酸铅; 硫化物; 硫酸盐; 碳酸盐; 碳黑; 二氧化硅、滑石粉; 瓷土; 酞

菁蓝和绿，有机红；有机栗红和其他有机颜料及染料。特别优选的是高温稳定的颜料。

5 颜料通常配制到研磨料中，即，将该颜料与分散树脂混合，而分散树脂可与准备将该颜料加入其中的材料相同或与之相容。颜料分散体是通过传统手段如砂磨机研磨、球磨、超微磨碎机研磨或双辊筒研磨制成的。

其他添加剂，尽管一般地不需要或不使用，例如玻璃纤维和无机填料、防滑剂、增塑剂、成核剂等，也可加入其中。

10 优选的是，离聚物-聚酰胺共混物的混合和中和程度应足以导致在混合设备中发生相转变(较高体积百分数的离聚物分散在连续或共连续尼龙相中)。然而，要知道，充分的转变可能不是发生在混合设备中，而是可能由于该共混物在注塑操作中进一步加工以形成试验样品而产生的。

实施例中采用的试验

15 差示扫描量热计(DSC)的冷却放热可以轻易而迅速地确定，并且是形态和为在离聚物-聚酰胺共混物中获得要求形态所达到的混合条件充分程度的有用指标。DSC冷却放热随着所使用的尼龙而有所不同，但本领域技术人员可轻易地确定。优选的是，DSC冷却放热，当使用尼龙6时应介于160℃~180℃，测定期间实施快速冷却(例如，30℃/min)。此种放热的存在表明，所要求的相关系已经达到。离聚物-聚酰胺共混物中无定形聚酰胺部分越多，表现为热焓和温度的此种放热现象将越弱。

25 拉伸试验也是离聚物-聚酰胺共混物产物形态的有用指标。当形态适当时，室温(23℃)的断裂张力(T_B)与高温(150℃)的 T_B 之比优选小于约12~15。

实施例

下面的实施例展示本发明的各个方面。

30 实施例中的多层片材是在具有4台挤出机和5层能力的共挤出线上制造的。所用共挤出线如上所述配置了用于将各股流合并为接触层的共挤出供料头。各股流流经该供料头，从而在离开供料头之前使各层合并，然后进入到衣架型(coat hanger)挤出模头中。合并的诸层离开模头成为熔融帘垂直地流到金属辊上，着辊点刚好在第二高度

抛光的反向旋转辊筒之前，第二辊与第一辊形成辊隙。片材与高度抛光表面接触一段该辊筒周长的约 1/2 的长度，然后不断固化的塑料被释放到卷取辊系统中的第三辊筒。该片材穿过另一个辊筒之间的辊隙，其中辊筒在系统中对片材实施拉伸。该片材随后卷绕到芯轴上，
5 从而形成片材卷或切断成一定长度并码放。

实例 1

采用共挤出线制成一种由 Surllyn®9910/Bexloy® W720 组成的 2-
层构造，其中透明 Surllyn®作为罩面，颜料着色的 Bexloy® W720 当作
10 背层。Surllyn®9910 是 15 wt%的酸 (EMAA 共聚物)，中和度大约 50%。
Bexloy® W720 是聚乙烯离聚物共混物，其中聚乙烯是 HDPE，而离聚物是与 10 wt%酸的 EMAA 共聚物，该酸大约 70%被中和。共混物进行强烈混合。

表 1 给出该工况中使用的 3 台挤出机的进料成分。这些成分可单
15 独地喂入到每台挤出机中，或者可喂入这些组分的预混合共混物。

表 1

	挤出机 A	挤出机 B	挤出机 C
片材层	层 1 (面层)	层 3	层 2
挤出机直径 (英寸)	2.5	2	1.5
材料:			
Surllyn® 9910	99%		
Bexloy® W720		95%	95%
UV 加工	1%		
添加剂			
颜料母料		5%	5%

20

表 2 (设备加工条件)

<u>温度设定点：</u>	<u>挤出机 A</u>	<u>挤出机 B</u>	<u>挤出机 C</u>
(°F)			
后部进料，挤出机区 1	305	400	400
中后，区 2	325	425	425
中前，区 3	350	450	450
前部，区 4	360	475	475
前部，区 5	375	505	505
前部，区 6	380	否	否
转移管道	380	505	505
供料头		505	
挤出机螺杆 rpm	15	65	60
模头(左/中/右)	500 / 505 / 500		
供料头模塞 ID	BBCAA		
卷取辊温度	70°F		

5 从挤出机挤出的 2 股物流成形为 2 层片材。鉴于有 2 台挤出机的进料是同一物料，故在此种情况下，挤出机 A 的层厚是 6 密耳；来自挤出机 B 和 C 的合并流是 27 密耳。

10 该片材可放在阳模上热成形，其中以 Bexloy[®] W720 作为接触成形模具的表面。在该成形中，Surlyn[®]表面可能因为片材的内应力而发生改变，在原来光泽的表面上造成桔皮或斑点外观。随后，该成形的片材插入到注塑贴面用的注塑模具中。Bexloy[®] W720 将是合适的回填材料，可注入到该成形的面层的 Bexloy[®] W720 这一面。在注塑贴面中，Surlyn[®]表面暴露于抛光模具，故出现软化并形成该模具的表面，从而改进贴面零件的光泽外观。

实例 2:

如同实例 1 那样, 采用共挤出线制成一种由 Surlyn®9910(透明)/ Surlyn®9910(颜料着色)/Bexloy® W720 组成的 3-层构造, 其中透明 Surlyn®作为罩面, 颜料着色的 Surlyn®9910 当下层, Bexloy® W720 当作背层。

表 3 给出该工况中使用的 3 台挤出机的进料成分。这些成分可单独地喂入到每台挤出机中, 或者可喂入这些组分的预混合共混物。

表 3

10

	挤出机 A	挤出机 B	挤出机 C
片材层	层 1(面层)	层 3	层 2
挤出机直径 (英寸)	2.5	2	1.5
材料:			
Surlyn® 9910	99%		90%
Bexloy® W720		100%	
UV 加工	1%		
添加剂			
颜料母料			10%

表 4 (设备加工条件)

温度设定点: (°F)	挤出机 A	挤出机 B	挤出机 C
后部进料, 挤出机区 1	375	350	375
中后, 区 2	400	375	400
中前, 区 3	400	400	400
前部, 区 4	400	500	400
前部, 区 5	400	510	400
前部, 区 6	400	否	否
转移管道	400	510	400
供料头		480	
挤出机螺杆 rpm	15	190	150
模头 (左/中/右)	410 / 510 / 510		
供料头模塞 ID	BBCAA		
卷取辊温度	75°F 大, 70°F 小		

5 从挤出机挤出的 3 股物流成形为 3 层片材。在此种情况下, 层厚是: 挤出机 A (面层), 2.5 密耳; 挤出机 C (中间), 8 密耳; 挤出机 B (背层), 19 密耳。

10 该片材可放在阳模上热成形, 其中以 Bexloy[®] W720 作为接触成形模具的表面, 类似于实例 1 的成形。同样, 在该成形中, Surllyn[®] 表面可能因为片材的内应力而发生改变, 在原来光泽的表面上造成桔皮或斑点外观。随后, 该成形的片材可插入到注塑贴面用的注塑模具中。Bexloy[®] W720 将是合适的回填材料, 可注入到该成形的面层的 Bexloy[®] W720 这一面。在注塑贴面中, Surllyn[®] 表面暴露于抛光模具, 故将软化并形成该模具的表面, 从而改进贴面零件的光泽外观。

15 本实例显示一种透明 Surllyn[®]/着色 Surllyn[®] 系统, 它提供 Surllyn[®] 中的配色与粘合剂层或背面材料层厚度或材料无关的优点。另外, 需

要较少颜料便可提供典型的配色，因为 Surlyn[®]具有高透明度，只需要较少颜料就能遮盖透明度较低材料的不透明性，因而具有优势。

实例 3:

- 5 采用前面实例的设备和一般做法制成一种由 Surlyn[®]9910(透明)/Surlyn[®]9910(颜料着色)/共挤出粘合剂层/Bexloy[®] W720 组成的 4-层构造，其中透明 Surlyn[®]作为罩面，颜料着色的 Surlyn[®]9910 当下层，粘合剂层用于改善层间粘附力，Bexloy[®] W720 当作背层。

- 10 表 5 给出该工况中使用的 3 台挤出机的进料成分。这些成分可单独地喂入到每台挤出机中，或者可喂入这些组分的预混合共混物。

表 5

片材层	挤出机 A	挤出机 B	挤出机 C	挤出机 D
	层 1 (面层)	层 4	层 2	层 3
挤出机直径 (英寸)	2.5	2	1.5	
材料:				
Surlyn [®] 9910	99%		90%	
Bexloy [®] W720		100%		
75%LLDPE/25% EPDM				100%
弹性体				
UV 加工	1%			
添加剂				
颜料母料			10%	

表 6 (设备加工条件)

温度设定点： (°F)	挤出机 A	挤出机 B	挤出机 C	挤出机 D
后部进料，挤出机区 1	375	350	375	375
中后，区 2	400	375	400	400
中前，区 3	400	400	400	400
前部，区 4	400	500	400	400
前部，区 5	400	510	400	400
前部，区 6	400	否	否	否
转移管道	400	510	400	400
供料头		480		
挤出机螺杆 rpm				
模头(左/中/右)	410 / 510 / 510			
卷取辊温度	75°F 大， 70°F 小			

5 从挤出机挤出的 4 股物流成形为 4 层片材。在此种情况下，层厚是：挤出机 A(面层)，2.5 密耳；挤出机 C(中间)，8 密耳；挤出机 D，2 密耳；挤出机 B(背层)，17.5 密耳。

10 该片材可放在阳模上热成形，其中以 Bexloy® W720 作为接触成形模具的表面，类似于实例 1 的成形。同样，在该成形中，Surlyn®表面可能因为片材的内应力而发生改变，在原来光泽的表面上造成桔皮或斑点外观。随后，该成形的片材可插入到注塑贴面用的注塑模具中。Bexloy® W720 将是合适的回填材料，可注入到该成形的面层的 Bexloy® W720 这一面。在注塑贴面中，Surlyn®表面暴露于抛光模具，故出现软化并形成该模具的表面，从而改进贴面零件的光泽外观。

15 本实例再次显示一种透明离聚物/着色离聚物系统，其优点仍如

前面所述。

实例 4

按照类似于上面描述的方式，可制造以下多层构造：

- 5 对于 HDPE 背层，离聚物/离聚物(颜料着色)/粘合剂层/HDPE
对于 TPO 背层，离聚物/离聚物(颜料着色)/粘合剂层/TPO
对于 PE 背层，离聚物/离聚物(颜料着色)/粘合剂层/PE
对于尼龙背层，离聚物/离聚物(颜料着色)/粘合剂层/尼龙
对于 PET 背层，离聚物/离聚物(颜料着色)/粘合剂层/PET
10 对于 ABS 背层，离聚物/离聚物(颜料着色)/粘合剂层/ABS
类似地，颜料着色的离聚物可去掉，若粘合剂层和/或背层是颜料着色的话。

注：背层基材可通过充填、发泡、压塑或采用其他方法加入。

15 实例 5

按照类似于上面描述的方式，可制造离聚物-聚酰胺构造。此类构造中最简单的将是这样的形式：离聚物-聚酰胺(颜料着色)/粘合剂层/背层。

以离聚物-聚酰胺为表面层的实例具有以下构造：

- 20 对于 HDPE 背层，离聚物-聚酰胺(颜料着色)/粘合剂层/HDPE
对于 TPO 背层，离聚物-聚酰胺(颜料着色)/粘合剂层/TPO
对于 PE 背层，离聚物-聚酰胺(颜料着色)/粘合剂层/PE
对于尼龙背层，离聚物-聚酰胺(颜料着色)/粘合剂层/尼龙
对于 PET 背层，离聚物-聚酰胺(颜料着色)/粘合剂层/PET
25 对于 ABS 背层，离聚物-聚酰胺(颜料着色)/粘合剂层/ABS

注：背层基材可充填、发泡、压塑或采用其他方法施加。

- 要制造热塑性多层离聚物-聚酰胺/粘合剂层/TPO 片材，可采用以下加工条件。Surllyn[®] Reflections SG201U white M261060 是一种离聚物-聚酰胺共混物，在该树脂上混炼进了白色颜料；EP94592-116 粘合剂层是聚丙烯共聚物树脂、酸酐改性聚丙烯和弹性体树脂的共混物。Solvay TPO E1501 是橡胶改性的聚丙烯共聚物。
- 30

表 7

	挤出机 A	挤出机 B	挤出机 C
片材层	层 1 (面层)	层 3	层 2
挤出机直径 (英寸)	2.5	2	1.5
材料:			
Surlyn®Reflections	100%		
SG201U white M261060			
EP94592-116 添加剂层			100%
Solvay TPO E1501		100%	
层厚(密耳)	9	3	8

表 8(设备加工条件)

5

<u>温度设定点: (°F)</u>	<u>挤出机 A</u>	<u>挤出机 B</u>	<u>挤出机 C</u>
后部进料, 挤出机区 1	410	400	350
中后, 区 2	450	450	350
中前, 区 3	480	475	400
前部, 区 4	480	500	410
前部, 区 5	480	510	420
前部, 区 6	480	否	否
转移管道	480	510	420
供料头		510	
挤出机螺杆 rpm	40	45	55
模头(左/中/右)	510 / 510 / 510		
供料头模塞 ID	BBCAA		

卷取辊温度-第一轧光辊: 180°F; 第二轧光辊: 120°F

实例 6

在采用离聚物作为面层的系统和采用离聚物-聚酰胺共混物的系统中，循环回用料可结合进去。就本发明目的而言，离聚物/离聚物(颜料着色)或离聚物-聚酰胺-共混物(颜料着色)面层被称作“单面系统”。
5 “回用+背层”代表，回用料被包括在背层材料中。涉及回用料可采用的典型构造如下：

单面系统/粘合剂层/回用+背层

单面系统/粘合剂层/回用/粘合剂层

10 单面系统/粘合剂层/回用/粘合剂层/背层

至此，已描述并比较具体地举例说明了本发明，但要知道，下面的权利要求不限于这些内容，而是提供一种与权利要求的每一要素的措词及其等价物相当的范围。