

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480007635.9

[51] Int. Cl.

B44C 1/17 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/20 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 4 月 19 日

[11] 公开号 CN 1761578A

[22] 申请日 2004.2.13

[21] 申请号 200480007635.9

[30] 优先权

[32] 2003. 2. 14 [33] US [31] 10/367,611

[32] 2003. 6. 9 [33] US [31] 10/457,826

[86] 国际申请 PCT/US2004/004398 2004.2.13

[87] 国际公布 WO2004/074008 英 2004.9.2

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.21

[71] 申请人 艾弗里·丹尼森公司

地址 美国加利福尼亚

[72] 发明人 K·L·特罗格 R·A·法尔辛
V·B·戈卢布

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 黄淑辉

权利要求书 6 页 说明书 53 页 附图 3 页

[54] 发明名称

具有防变色阻隔层的多层干粉涂漆装饰性层压材料

[57] 摘要

装饰性的干粉涂漆转移层压材料包括干粉涂漆层，在干粉涂漆层的一面上的压敏粘合剂层，和在与压敏粘合剂(PSA)相对的那一面上与干粉涂漆层实现可剥离式接触的防粘衬层。防粘衬层具有接触干粉涂漆层的无光泽的防粘涂层。在 PSA 侧附着于表面上之后防粘衬层从干粉涂漆层上剥离。无光泽的防粘涂层粘附于干粉涂漆层上提供保护功能而且当防粘衬层从干粉涂漆层上除去时将装饰性无光泽修饰构造转移到干粉涂漆层上。层压材料包括阻隔层以防止由单偶氮颜料从涂漆表面迁移所引起的在干粉涂漆层中颜色的显著变色。

1. 用于将着色层施加于基材表面上的多层装饰性层压材料，该层压材料包括：

干粉涂漆层，它包括包含粘结剂和颜料的着色层，该干粉涂漆层具有上表面和下表面，

覆盖在干粉涂漆层的上表面之上并用于在室温下将层压材料粘合于基材表面上的压敏粘合剂层；

覆盖干粉涂漆层的下表面的防粘衬层，防粘衬层可以在室温下从干粉涂漆层上除去，以便当在施加压力下压敏粘合剂层将层压材料粘附于基材表面上和防粘衬层从干粉涂漆层上剥离时暴露出该干粉涂漆层的外表面；和

位于粘合剂层和着色层之间的薄的柔韧阻隔层，由抑制引起变色的颜料从基材的涂漆表面迁移穿过粘合剂层到达着色层的材料制得的阻隔层足以在室温条件下基本上防止由迁移颜料所引起的显著变色在着色层中出现，

其中阻隔层材料选自：已经交联到足以减少颜料传递到着色层中的交联量的丙烯酸系树脂材料，含有粘合促进剂的聚合物材料，分子量超过 250,000 的高分子量丙烯酸系树脂材料，含有减少颜料传递到着色层中的细粒状分散填充材料的聚合物材料，以及包含金属氧化物、金属化合物和/或金属盐的阻隔填充材料。

2. 根据权利要求 1 的制品，其中阻隔层是以约 0.05 至约 0.20 密耳之间的干膜厚度施涂的。

3. 根据权利要求 1 的制品，其中阻隔层具有大于约 60°C 的玻璃化转变温度 (T_g)。

4. 根据权利要求 1 的制品，其中阻隔材料具有不超过不包括防粘衬层的装饰性层压材料的总厚度的约 10% 的干膜厚度。

5. 根据权利要求 1 的制品，其中层压材料进一步包括粘结涂层，后者用于增强在交联的阻隔层和压敏粘合剂层之间的粘合性。

6. 根据权利要求 1 的制品，其中压敏粘合剂包括交联的丙烯酸系树脂材料。

7. 根据权利要求 1 的制品，其中压敏粘合剂包括内部交联的丙烯酸系乳液。

8. 根据权利要求 1 的制品，其中防粘衬层包括无光泽的防粘涂层，后者包括粘结于防粘衬层上的交联树脂材料，并具有将无光泽表面修饰层转移到干粉涂漆层上的微观粗糙表面。

9. 根据权利要求 8 的制品，其中干粉涂漆层包括着色的色涂层和粘结于该色涂层并与防粘衬层接触的透明的外部透明涂层。

10. 根据权利要求 9 的制品，其中透明的外部透明涂层包括丙烯酸系树脂材料。

11. 根据权利要求 10 的制品，其中压敏粘合剂层包括交联的丙烯酸系树脂材料。

12. 根据权利要求 1 的制品，其中阻隔层材料在 60℃下产生低于约 $0.30 \Delta b^*$ C. I. E. 色标漂移单位的色移。

13. 用于将着色层施加于基材表面上的多层装饰性层压材料，该层压材料包括：

干粉涂漆层，它包括包含粘结剂和颜料的着色层，该干粉涂漆层具有上表面和下表面，

覆盖在干粉涂漆层的上表面之上并用于在室温下将层压材料粘合于基材表面上的压敏粘合剂层；

覆盖干粉涂漆层的下表面的防粘衬层，防粘衬层可以在室温下从干粉涂漆层上除去，以便当在施加压力下压敏粘合剂层将层压材料粘附于基材表面上和防粘衬层从干粉涂漆层上剥离时暴露出该干粉涂漆层的外表面；和

位于粘合剂层和着色层之间的薄的柔韧阻隔层，阻隔层具有大于约 60℃的玻璃化转变温度并由抑制引起变色的颜料从基材的涂漆表面迁移穿过粘合剂层到达着色层的材料制得，其中阻隔材料具有不超过不包括防粘衬层的装饰性层压材料的总厚度的约 10%的干膜厚度。

14. 根据权利要求 13 的制品，其中阻隔层是以约 0.05 至约 0.20 密耳之间的干膜厚度施涂的。

15. 根据权利要求 13 的制品，其中阻隔层包括已交联到足以减少 颜料传递到着色层中的交联量的丙烯酸系树脂材料。

16. 根据权利要求 13 的制品，其中阻隔层材料包括粘合促进剂。

17. 根据权利要求 13 的制品，其中层压材料进一步包括粘结涂层， 后者用于增强在交联的阻隔层和压敏粘合剂层之间的粘合性。

18. 根据权利要求 13 的制品，其中阻隔层材料包括分子量超过 250,000 的高分子量丙烯酸系树脂材料。

19. 根据权利要求 13 的制品，其中阻隔层材料含有细粒状分散填 充材料，后者减少颜料传递到着色层中。

20. 根据权利要求 19 的制品，其中阻隔填充材料包括金属氧化物， 金属化合物和/或金属盐。

21. 根据权利要求 13 的制品，其中压敏粘合剂包括交联的丙烯酸 系树脂材料。

22. 根据权利要求 13 的制品，其中阻隔层材料在 60℃下产生低于 约 0.30 Δb^* C. I. E. 色标漂移单位的色移。

23. 用于将着色层施加于基材表面上的多层装饰性层压材料，该层 压材料包括：

干粉涂漆层，它包括包含粘结剂和颜料的着色层，该干粉涂漆层具 有上表面和下表面，

覆盖在干粉涂漆层的上表面之上并用于在室温下将层压材料粘合 于基材表面上的压敏粘合剂层；

覆盖干粉涂漆层的下表面的防粘衬层，防粘衬层可以在室温下从干 粉涂漆层上除去，以便当在施加压力下压敏粘合剂层将层压材料粘附于 基材表面上和防粘衬层从干粉涂漆层上剥离时暴露出该干粉涂漆层的 外表面；和

位于粘合剂层和着色层之间的薄的柔韧阻隔层，阻隔层包括丙烯酸 系树脂材料和包含被分散在该丙烯酸系树脂材料中的金属化合物、金属

氧化物和/或金属盐的细粒状添加剂，该添加剂的量足以减少或捕获引起变色的颜料从基材的涂漆表面迁移穿过粘合剂层到达着色层，

其中阻隔层材料在 60°C 下产生低于约 $0.30 \Delta b^*$ C.I.E. 色标漂移单位的色移。

24. 根据权利要求 23 的制品，其中阻隔层是以约 0.05 至约 0.20 密耳之间的干膜厚度施涂的。

25. 根据权利要求 23 的制品，其中阻隔层具有大于约 160°C 的玻璃化转变温度 (T_g)。

26. 根据权利要求 23 的制品，其中阻隔材料具有不超过不包括防粘衬层的装饰性层压材料的总厚度的约 10% 的干膜厚度。

27. 用于将着色层施加于基材表面上的自卷绕多层层压材料，该层压材料包括：

干粉涂漆层，它包括包含粘结剂和颜料的着色层，该干粉涂漆层具有上表面和下表面，

覆盖在干粉涂漆层的上表面之上并用于在室温下将层压材料粘合于基材表面上的压敏粘合剂层；

覆盖干粉涂漆层的下表面的防粘衬层，该防粘衬层具有以可剥离方式粘附于干粉涂漆层的下表面上的无光泽的防粘涂层，和在防粘衬层的与干粉涂漆层相对的那一侧上的粘合剂防粘涂层，该防粘衬层和无光泽的防粘涂层在室温下可以从干粉涂漆层上除去，

当在施加压力下压敏粘合剂层将层压材料粘附于基材表面上和防粘衬层从干粉涂漆层上剥离时将无光泽修饰层转移到干粉涂漆层的暴露表面上的无光泽的防粘涂层，

适合于随着与粘合剂防粘涂层接触的压敏粘合剂层一起自卷绕成卷材的层压材料，

粘合剂防粘涂层和压敏粘合剂层，在它们之间具有的退绕剥离力低于在无光泽的防粘涂层和干粉涂漆层之间的载体剥离力，这样当将层压材料从它的卷材形式退绕时粘合剂防粘涂层优先让衬层从与压敏粘合剂层的接触中剥离，而当层压材料从它的卷材形式退绕时无光泽的防粘

涂层保持与干粉涂漆层接触，和

位于粘合剂层和着色层之间并由抑制引起变色的颜料从层压材料的粘合剂侧所粘附到的涂漆表面上迁移的材料制得的阻隔层，阻隔材料由用来在室温条件下基本上防止由迁移颜料所引起的显著变色在着色层中出现的组合物制成，

其中阻隔层材料选自：已经交联到足以减少颜料传递到着色层中的交联量的丙烯酸系树脂材料，含有粘合促进剂的聚合物材料，分子量超过 250,000 的高分子量丙烯酸系树脂材料，含有减少颜料传递到着色层中的细粒状分散填充材料的聚合物材料，以及包含金属氧化物、金属化合物和/或金属盐的阻隔填充材料。

28. 根据权利要求 27 的制品，其中阻隔层是以约 0.05 至约 0.20 密耳之间的干膜厚度施涂的。

29. 根据权利要求 27 的制品，其中阻隔层具有大于约 160°C 的玻璃化转变温度 (T_g)。

30. 根据权利要求 27 的制品，其中阻隔材料具有不超过不包括防粘衬层的装饰性层压材料的总厚度的约 10% 的干膜厚度。

31. 根据权利要求 27 的制品，其中层压材料进一步包括粘结涂层，后者用于增强在交联的阻隔层和压敏粘合剂层之间的粘合性。

32. 根据权利要求 27 的制品，其中阻隔层材料在 60°C 下产生低于约 $0.30 \Delta b^*$ C. I. E. 色标漂移单位的色移。

33. 用于将着色层施加于基材表面上的多层装饰性层压材料的制造方法，该方法包括：

在防粘衬层上形成干粉涂漆层，干粉涂漆层包括包含粘结剂和颜料的着色层，该干粉涂漆层具有上表面和下表面，

将压敏粘合剂层施涂于干粉涂漆层的上表面上，该粘合剂层用于在室温下将层压材料粘合于基材表面上；

防粘衬层覆盖干粉涂漆层的下表面，防粘衬层可以在室温下从干粉涂漆层上除去，以便当在施加压力下压敏粘合剂层将层压材料粘附于基材表面上和防粘衬层从干粉涂漆层上剥离时暴露出该干粉涂漆层的外

表面；和

在粘合剂层和着色层之间施涂薄的柔韧阻隔层，由抑制引起变色的颜料从基材的涂漆表面迁移穿过粘合剂层到达着色层的材料制得的阻隔层足以在室温条件下基本上防止由迁移颜料所引起的显著变色在着色层中出现，

其中阻隔层材料选自：已经交联到足以减少颜料传递到着色层中的交联量的丙烯酸系树脂材料，含有粘合促进剂的聚合物材料，分子量超过 250,000 的高分子量丙烯酸系树脂材料，含有减少颜料传递到着色层中的细粒状分散填充材料的聚合物材料，以及包含金属氧化物、金属化合物和/或金属盐的阻隔填充材料。

34. 根据权利要求 33 的方法，其中阻隔层是以约 0.05 至约 0.20 密耳之间的干膜厚度施涂的。

35. 根据权利要求 33 的方法，其中阻隔层具有大于约 160℃的玻璃化转变温度 (T_g)。

36. 根据权利要求 33 的方法，其中阻隔材料是以不超过不包括防粘衬层的装饰性层压材料的总厚度的约 10%的干膜厚度施涂的。

37. 根据权利要求 33 的方法，包括施涂粘结涂层，后者用于改进在交联的阻隔层和压敏粘合剂层之间的粘合性。

38. 根据权利要求 33 的方法，其中阻隔层材料在 60℃下产生低于约 $0.30 \Delta b^*$ C. I. E. 色标漂移单位的色移。

具有防变色阻隔层的多层干粉涂漆装饰性层压材料

本发明的领域

本发明一般性涉及干粉涂漆 (dry paint) 转移层压材料，和更具体地，涉及具有阻隔层的多层干粉涂漆装饰性层压材料，该阻隔层会抑制引起变色的颜料迁移到层压材料的颜色产生层中。

背景

干粉涂漆转移层压材料在过去已经用作可以代替普通涂漆的表面覆盖材料。水性漆和油性漆具有公知的缺点，这些缺点可以通过将装饰性干粉涂漆转移膜用作漆替代品来加以克服。环境问题，如从通过喷漆所施涂的漆体系中的溶剂蒸发，也可通过装饰性干粉涂漆转移膜的使用来避免。

此类装饰性干粉涂漆转移膜典型地通过由该膜携带的粘合剂层施加于基材表面上。热活化粘合剂或水活化粘合剂的使用能够具有可通过压敏粘合剂的使用来克服的某些缺点，利用该压敏粘合剂，装饰性膜仅仅通过压力的施加(典型地在室温下)被粘附于基材表面。供内部或外部应用的具有压敏粘合剂层的装饰性膜的例子已公开在 Patton 等人的 US 专利 6,096,396, Smith 的 6,086,995, 和 Paquette 等人的 5,229,207。

具有压敏粘合剂的装饰性膜常常通过使用现有技术中已知的各种形式的可再定位的粘合剂而被用来促进在表面上的粘附。层压材料最初施加于某表面，暂时除去，和然后再定位，从而让粘合剂形成永久的粘结。具有这一可再定位粘合剂层的装饰性膜，例如，已描述在 Paquette 等人的'207 专利中。

本发明包括多层的层压材料，后者适合与某表面(它能够是涂漆的表面)相接触地放置。在覆盖含有着色物质如染料或单偶氮颜料的涂漆表面的膜中，该着色物质会迁移或渗色到该覆盖膜中。这引起修饰层

变色。在含有黄色颜料作为组分，或在较低程度上含有橙色或红色颜料或染料的，墙壁涂料中使用的这些颜料能够含有此类单偶氮成分，它们能够从壁面迁移穿过覆盖膜并进入到该膜的着色层中，引起它变色。

本发明提供了适合与含有有机物质的涂漆基材表面接触的多层次压材料，该具有着色成分的有机物质会渗出或迁移；和本发明解决了一种情形，尤其，其中含有迁移性有机着色组分的涂漆表面不需要改性来避免色迁移问题。响应于这一问题，本发明提供了含有一个或多个阻隔层的层压材料，这些阻隔层相互配合来封闭或捕获迁移性着色物质，和尤其是含有单偶氮颜料的那些物质。该阻隔层抑制由层压材料接触该涂漆表面所引起的在层压材料中着色层的变色。

本发明的概述

简单地，本发明包括多层次压材料，后者适合于为涂漆表面提供着色层。层压材料包括用于覆盖和接触涂漆表面的压敏粘合剂。该层压材料包括一个或多个阻隔层，所述阻隔层减慢或停止了那些引起变色的颜料从表面迁移，穿过粘合剂层，到达层压材料的着色层。

在一个实施方案中，该阻隔层将减慢或停止由在内部乳胶漆中的单偶氮颜料所引起的变色。通过应用特定聚合物的阻隔层和/或通过在该阻隔层中添加特定的添加剂材料，该色迁移可以停止或显著地减低。

本发明的一个实施方案包括装饰性干粉涂漆转移层压材料，它具有干粉涂漆层，在干粉涂漆层的一面上的压敏粘合剂层，和在与压敏粘合剂相反的那一面上与干粉涂漆层实现可剥离地接触的防粘衬层。干粉涂漆层包括粘结剂和颜料。阻隔层位于干粉涂漆层和压敏粘合剂层之间。该防粘衬层可以在室温下从干粉涂漆层上揭下。该压敏粘合剂适合在室温下将层压材料粘附于基材表面上。基材表面能够是含有有机物质的涂漆壁面，该具有颜色的有机物质可以渗出或迁移。该压敏粘合剂层在施加压力的情况下将层压材料粘附于基材表面。该防粘衬层然后从干粉涂漆层上剥离。该阻隔层包括从一种材料制造的薄的、柔韧的膜，它阻止或相当显著地减少那些引起变色的成分从涂漆表面

迁移，穿过粘合剂层到达着色层。在一个实施方案中，该阻隔层能够包括聚合物材料，它所具有的交联密度足以抑制那些引起变色的颜料和/或可以捕获或阻止引起变色的颜料的迁移的被分散添加剂的透过。该阻隔层特别可用于阻止或抑制偶氮型颜料的透过并且是以不显著增大装饰性膜的总厚度的低涂敷重量或厚度而存在。在一个实施方案中，阻隔层厚度不高于该装饰性膜的总厚度(排除外部防粘载体膜)的约10%。

本发明的这些和其它方面通过参考下面的详细叙述和附图可以更充分地理解。

附图的简述

图1是说明了根据本发明的原理的多层干粉涂漆转移层压材料的一个实施方案的示意性横截面视图。

图2是自卷绕成卷材形式的干粉涂漆转移层压材料的示意图。

图3是显示了包含在层压材料中的干粉涂漆层的另一个实施方案的示意性横截面视图。

图4是显示了干粉涂漆层的另一个备选实施方案的示意性横截面视图。

图5是举例说明图4的干粉涂漆层的备选实施方案的示意性横截面视图。

图6是举例说明含有载体层的实施方案的示意性横截面视图。

图7是举例说明含有阻隔层的实施方案的示意性横截面视图。

图8是用于共挤出在本发明的一个实施方案中使用的载体层和粘合剂层的方法的示意图。

图9是用于共挤出在本发明的另一个实施方案中使用的载体层和粘合剂层的方法的示意图。

图10是举例说明包括干粉涂漆层，阻隔层和用于粘合剂层的粘结涂层的本发明的一个实施方案的示意图。

详细叙述

参见图1，多层干粉涂漆转移层压材料20适合用作表面膜。该

多层次压材料包括着色的干粉涂漆层 22，后者包括含有分散颜料的合成树脂粘结剂。干燥着色漆层 22，在这里也称作着色层，一般能够是在图 1 中所示的单涂层式着色层，或它能够与如下所述的附加的着色漆层、涂层或印刷涂层相结合。在每一种情况下，多层干粉涂漆转移膜的这些装饰元件一般称作装饰性的干粉涂漆层。在举例说明的图 1 的实施方案中，干粉涂漆层 22 具有上表面 24 和下表面 26。多层次压材料进一步包括覆盖和粘附到干粉涂漆层的上表面 24 上的干燥粘合剂层 28，以及覆盖和可剥离地粘附于干粉涂漆层的下表面上的柔韧和可折叠的防粘衬层 30。防粘衬层在其内表面上具有无光泽的防粘涂层 32 以便将防粘衬层 30 可剥离地粘附于干粉涂漆层 22 的下表面 26 上。防粘衬层 30 适合在所施加的剥离力下从干粉涂漆层上剥离，在这里也称作载体防粘功能。当防粘衬层从干粉涂漆层上剥离时，该无光泽的防粘涂层 32 与干粉涂漆层 22 分开但是仍然粘附于防粘衬层 30 上。该防粘衬层 30 还在与干粉涂漆层相反的表面上具有粘合剂防粘涂层 34。当层压材料以图 2 中所示的卷材形式缠绕时，粘合剂防粘涂层 34 的暴露外表面 38 适合于以可剥离的方式接触到粘合剂层 28 的暴露外表面 40。

参见图 2，干粉涂漆转移层压材料 20 自缠绕成卷材形式，其中粘合剂防粘涂层 34 的暴露外表面 38 以可剥离的方式与粘合剂层 28 的暴露外表面 40 相接触。因此，当在图 2 中所示的干粉涂漆转移层压材料 20 退绕时，在防粘衬层上的粘合剂防粘涂层 34 与粘合剂层 28 的外表面 40 分离并保持粘附于防粘衬层 30 上。无光泽的防粘涂层 32 仍粘附于干粉涂漆层上。

图 3 举例说明了干粉涂漆转移层压材料 42，它等同于在图 1 中所示的干粉涂漆转移层压材料 20，只是装饰性干粉涂漆层包括粘附于着色的干粉涂漆层 22 的下表面 26 上的光学透明的合成树脂透明涂层 44。在这一实施方案中，外部透明涂层 44 以可剥离的方式与防粘衬层 30 的无光泽的防粘涂层 32 相接触。当防粘衬层 30 从透明涂层 44 上剥离时，无光泽的防粘涂层 32 与透明涂层 44 分离并保持粘附于防

粘衬层 30。

图 4 举例说明了多层干粉涂漆转移层压材料 46，它等同于在图 3 中所示的干粉涂漆转移层压材料 42，只是装饰性干粉涂漆层进一步包括在着色的干粉涂漆层 22 和透明涂层 44 之间的装饰性印刷涂层 48。装饰性印刷涂层提供了装饰性的印刷图案，着色的干粉涂漆层 22 为装饰性干粉涂漆层提供了背景颜色和不透明性。印刷图案和背景颜色通过外部透明涂层 44 是可以看得见的。

图 5 举例说明了多层干粉涂漆转移层压材料 50，它等同于在图 4 中所示的干粉涂漆转移层压材料 46，只是第二装饰性的印刷涂层 52 能够印刷或涂敷在印刷涂层 48 和外部透明涂层 44 之间。

可以使用附加的印刷涂层。例如，多层次压材料可以含有高达约五层或更多层的印刷涂层，和在一个实施方案中，优选使用三层或四层印刷涂层。这些层可具有使用普通的印刷方法如凹版印刷、苯胺印刷、丝网印刷或墨喷印刷法的印刷或设计图案。

图 6 举例说明了多层干粉涂漆转移层压材料 54 的实施方案，它等同于在图 1 中所示的多层次压材料 20，只是层压材料 54 包括在干粉涂漆层 22 和粘合剂层 28 之间的柔韧增强层 56（在这里也称作载体层）。增强层 56 为装饰性干粉涂漆层提供了结构支撑的措施并且为装饰性干粉涂漆层提供了附加的不透明性。增强层所具有的拉伸强度超过干粉涂漆层的拉伸强度。

图 7 举例说明了干粉涂漆转移层压材料 58 的另一个实施方案，它等同于在图 1 中所示的层压材料 20，只是层压材料 58 包括在着色的干粉涂漆层 22 和粘合剂层 28 之间的柔韧阻隔层 60。介入的阻隔层能够用于抑制或防止各种成分在粘合剂层和印刷涂层之间的不希望有的迁移。此类阻隔性能包括通过抑制或防止颜料从下面的基材表面贯穿该粘合剂层迁移到干粉涂漆层来减少或避免不希望有的变色。

图 6 和 7 的实施方案显示了单独的载体（增强）和阻隔层。另外，该阻隔层 60 可以被包括作为在图 6 实施方案中的层。在这一情况下，该阻隔层可以施加在干粉涂漆层和载体（增强）层之间，或该阻隔层可

以施加在粘合剂层和载体层之间。

干粉涂漆层 22 可具有一般约 0.5 到约 1.5 密耳的厚度，在一个实施方案中约 0.5 到约 1.2 密耳的厚度，和在另一个实施方案中约 0.5 到约 0.9 密耳的厚度。粘合剂层的厚度一般是约 0.4 密耳到约 1 密耳，在一个实施方案中是约 0.4 密耳到约 0.8 密耳，和在另一个实施方案中是约 0.4 密耳到约 0.6 密耳。防粘衬层的厚度一般是约 0.5 密耳到约 2 密耳，在一个实施方案中是约 0.5 密耳到约 1.5 密耳，和在另一个实施方案中是约 0.85 密耳到约 1.05 密耳。无光泽的防粘涂层的厚度一般是约 0.05 密耳到约 0.3 密耳，在一个实施方案中是约 0.1 密耳到约 0.2 密耳。粘合剂防粘涂层的厚度可以是约 0.04 密耳到约 0.2 密耳，在一个实施方案中是约 0.04 密耳到约 0.15 密耳，和在另一个实施方案中是约 0.04 密耳到约 0.08 密耳。外部透明涂层的厚度一般是约 0.05 密耳到约 0.4 密耳，和在一个实施方案中是约 0.05 密耳到约 0.3 密耳。

装饰性的印刷涂层的厚度可以是约 0.02 到约 0.15 密耳，和在一个实施方案中是约 0.02 密耳到约 0.08 密耳。

增强层具有一般为约 0.3 密耳到约 1.4 密耳的厚度。在一个实施方案中该厚度能够是大约 0.3 到约 1.1 密耳，在另一个实施方案中是约 0.3 密耳到约 0.8 密耳，和在再一实施方案是约 0.3 密耳到约 0.5 密耳。当使用增强层时，干粉涂漆层和载体层的结合物的总厚度可以是约 0.5 密耳至约 1.5 密耳之间，在另一个实施方案中是约 0.5 密耳到约 1.2 密耳，和在再一实施方案中是约 0.5 密耳到约 0.9 密耳。

阻隔层可具有约 0.01 密耳到约 0.1 密耳的厚度，和在一个实施方案中是约 0.05 密耳到 0.1 密耳，和在另一个实施方案中是约 0.01 密耳到约 0.02 密耳。

前述的厚度的每一种是干膜厚度。该层压材料可具有适合于其最终用途的任何宽度或长度。例如，该宽度可以是约 1 到约 200 cm，和在一个实施方案中是 10 到 100 cm，和在另一个实施方案中是约 30 到约 40 cm。长度可以是约 10 到约 6500 米，和在一个实施方案中是约

15米到约1000米。该层压材料可以采取平片材形式或作为在图2中所示的自绕卷材形式。

干粉涂漆层

干粉涂漆层可以独立地包括一种或多种聚合物粘结剂或树脂，以及一种或多种颜料。增强层和阻隔层可以包括一种或多种聚合物粘结剂或树脂，和非必需的一种或多种颜料。透明的外部透明涂层可以包括一种或多种聚合物粘结剂或树脂。这些层可以从溶剂流铸的液体涂料或漆组合物制备，该组合物包括一种或多种粘结剂或树脂和一种或多种颜料(如果使用)。这些组合物可以分散在水或一种或多种有机溶剂中，和非必需地可以含有用于控制诸如流变性质或阻隔性能之类性能的一种或多种附加添加剂。干粉涂漆层，或透明的外部透明涂层，或增强层或阻隔层可以各自独立地包括一个或多个挤出层。

该粘结剂或树脂可以包括通常用于涂料或漆组合物中的任何粘结剂或树脂。该粘结剂可以包括热塑性或热固性树脂。该粘结剂或树脂可以是合成树脂或天然树脂。该粘结剂或树脂可以包括成膜物质，它可以作为溶剂型涂料来流铸或在一个实施方案中可以是可挤出的成膜物质。有用的粘结剂或树脂的例子一般包括丙烯酸类树脂，乙烯基类树脂，聚酯，醇酸树脂，丁二烯树脂，苯乙烯树脂，聚氨酯和环氧树脂和邻苯二甲酸或酸酐树脂，和它们的混合物。更具体地说，该粘结剂或树脂可以包括一种或多种聚苯乙烯，聚烯烃，聚酰胺，聚酯，聚碳酸酯，聚氯乙烯，聚乙烯醇，聚乙烯-乙烯醇，聚氨酯，聚丙烯酸酯，聚乙酸乙烯酯，离聚物树脂，和它们的混合物。

该粘结剂或树脂可以包括含有诸如乙酸乙烯酯、氯乙烯和偏二氯乙烯之类的单元的乙烯基和乙烯叉基聚合物或共聚物；含有乙烯或丙烯单元的以及醚、丁二烯、氧化丁二烯、异戊二烯、氧化异戊二烯、丁二烯-苯乙烯、丁二烯-乙烯基甲苯和异戊二烯-苯乙烯的氧化或卤代衍生物的烃聚合物和共聚物；含有丙烯酸、甲基丙烯酸、它们的酯或丙烯腈的单元的聚合物或共聚物；与不饱和物质反应的乙烯基类烃单体，如马来酸或酸酐与苯乙烯的反应产物；和广泛地说，烯属不饱和

单体的各种其它树脂状的橡胶状的弹性体胶乳聚合物和共聚物，和以稳定的含水胶乳形式可获得的聚合物。该粘结剂或树脂可以包括氯乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物。

聚烯烃体现特征为具有由 ASTM 试验方法 1238 测定的低于约 30，和在一个实施方案中低于约 20，和在一个实施方案中低于约 10 的熔体指数或熔体流动速率。该聚烯烃包括乙烯、丙烯、1-丁烯等的聚合物和共聚物，或此类聚合物和共聚物的混合物的共混物。

可以使用各种聚乙烯，其中包括低，中等，和高密度聚乙烯。聚乙烯的低密度范围可以是约 0.910 到约 0.925 g/cm³，中密度范围可以是约 0.925 到约 0.940 g/cm³，和高密度范围可以是约 0.940 到约 0.965 g/cm³。有用的低密度聚乙烯的例子是从 Huntsman 获得的 Rexene 1017。

可以单独或与丙烯共聚物相结合使用的丙烯均聚物包括各种的丙烯均聚物，如具有由 ASTM 试验 D 1238，条件 L 测定的约 0.5 - 约 20 的熔体流动速率的那些丙烯均聚物。

聚酰胺树脂包括可以从 EMS American Grilon Inc., Sumter, SC. 以一般商品名称 Grivory 如 CF-65, CR-9, XE-3303 和 G-21 获得的那些树脂。聚酰胺树脂还包括可以从例如 Union Camp of Wayne, New Jersey 在 Uni-Rez 生产线中获得的那些，以及可以从 Bostik, Emery, Fuller 和 Henkel (在 Versamid 生产线中) 获得的二聚物型聚酰胺树脂。

聚苯乙烯包括均聚物以及苯乙烯和取代苯乙烯如 α -甲基苯乙烯的共聚物。苯乙烯共聚物和三元共聚物的例子包括：丙烯腈-丁烯-苯乙烯 (ABS)；苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN)；苯乙烯-丁二烯 (SB)；苯乙烯-马来酸酐 (SMA)；和苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯 (SMMA)；等等。

聚氨酯包括脂肪族和芳族聚氨酯。

聚酯可以从各种二醇或多元醇和一种或多种脂肪族或芳族羧酸制备。聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和 PETG (用环己烷二甲醇改性的 PET) 是有用的成膜物质，它可以从包括 Eastman 在内的各种商业来源获得。例如，Kodar 6763 是可从 Eastman Chemical 获得的 PETG。从 DuPont

获得的另一种有用的聚酯是 Sclar PT-8307，它是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

丙烯酸酯聚合物和共聚物和烯烃-乙酸乙烯酯树脂(例如，EVA 聚合物)都可以使用。实例包括 Escorene UL-7520(Exxon)，乙烯与 19.3%乙酸乙烯酯的共聚物；Nucrel 699(DuPont)，含有 11%的甲基丙烯酸的乙烯共聚物等。

可以使用离聚物树脂(含有分子链的离子键合的聚烯烃)。离聚物的实例包括离聚物型乙烯共聚物，如从 DuPont 获得的 Surlyn 1706(DuPont)和 Surlyn 1702。

聚碳酸酯也是有用的，和这些可以从 Dow Chemical Co. (Calibre)，G. E. Plastics (Lexan)和 Bayer (Makrolon)获得。

该颜料可以是用于制造装饰涂层的任何颜料。这些包括不透明颜料，如二氧化钛和氧化锌，以及着色颜料如炭黑，铁黄，棕色氧化物，褐色氧化物，原始的和煅过的黄土或棕土，氧化铬绿，酞菁绿，酞菁蓝，群青，镉颜料，和铬颜料。该颜料包括有机红颜料如偶氮红颜料，喹吖啶酮红和花红以及有机黄颜料如联苯胺(diarylide)黄。可以使用混合的金属氧化物颜料。填充颜料如粘土，硅石，滑石，云母，硅灰石，木粉，硫酸钡，碳酸钙，硅酸铝，和类似物同样能够按通常在涂料和漆配制剂中的常规用量来添加。

溶剂可以是有机型溶剂，如酮，酯，脂肪族化合物，芳族化合物，醇，二醇，二醇醚，等等。这些包括甲乙酮，甲基异丁基酮，乙酸乙酯，石油溶剂，链烷烃，环烷烃，苯，烃取代的芳香族化合物(例如，甲苯，二甲苯，等等)，异链烷烃溶剂，以及它们当中的两种或多种的结合物。另外地，水或水基的溶液可用来与粘结剂或树脂形成水乳液。水基的溶液包括水-醇混合物。溶剂或水具有足够的挥发性，使得当施涂于基材上时，溶剂会蒸发而留下粘结剂或树脂、颜料(如果使用)、和任何其它附加的非挥发性组分。

可以使用的附加成分包括润湿剂；增塑剂；悬浮助剂；触变剂如硅石；水驱除添加剂如聚硅氧烷化合物；阻燃添加剂；生物杀伤剂；

消泡剂；和流动剂。

用于形成干粉涂漆层的液体漆或涂料组合物的颜料浓度可以是约 10 - 约 30% (重量)，和在一个实施方案中是约 13%-约 27% (重量)。该粘结剂或树脂浓度可以是约 20 - 约 40wt%，和在一个实施方案中是约 22 - 约 37wt%。水或有机溶剂浓度可以是约 30wt% - 约 70wt%，和在一个实施方案中是约 40wt% - 约 60wt%。该附加成分如润湿剂，悬浮剂等等可具有至多约 5wt% 的浓度。用于制造干粉涂漆层的涂料或漆料组合物可具有在约 5 - 约 35% 之间，和在一个实施方案中在 10 - 约 30% 之间的颜料相对于粘结剂的体积浓度。

用于制造干粉涂漆层的液体漆或涂料组合物可使用已知的技术来共混。干粉涂漆层可以包括单个漆涂层或多个漆涂层并且是连续层的形式，而印刷的装饰性层可以独立地是连续或不连续层的形式。当为干粉涂漆层使用多个涂层时，每一涂层可具有相同的或不同的配方。这些印刷涂层可具有与干粉涂漆层相同颜色或不同的颜色，或这些印刷涂层可具有彼此相同的颜色，或它们可具有彼此不同的颜色。干粉涂漆层可用于提供背景颜色，同时印刷层可用于提供所需的图案或设计。

(a) 透明外涂层

透明的外部透明涂层可以包括单个涂层或多个涂层，并且可以包括如上所述的树脂材料中的任何一种。当使用多个涂层时，每一涂层可具有相同的或不同的配方。如前面所提及，外部透明涂层可以是溶剂流铸的(水性或有机溶剂型)或外部透明涂层可以挤出形成。外部透明涂层，在一个实施方案中，为处于它之下的干粉涂漆膜层提供增强的耐擦伤性，防沾污性和/或重新涂敷性。增强的重新涂敷性有利于另一种干粉涂漆膜层或印刷的装饰性层在它上面的后续涂敷，或有利于普通的漆或装饰性干粉涂漆膜的施涂。

(b) 增强或载体层

该增强或载体层可以从如上所述的粘结剂或树脂材料中的任何一种形成。这一层可以从溶液或乳液形成并使用如下所述的涂敷技术中

的任何一种来施涂。这一层也可以挤出形成。增强层可以含有一种或多种的上述颜料以便增强成品层压材料的不透明性。在增强层中颜料的浓度，当使用时，可以是至多约 10% (重量)，和在一个实施方案中是约 6 - 约 10wt%。

干粉涂漆层、外部透明涂层或增强层独立地可以含有无机填料或其它有机或无机添加剂，以便提供所需的性能如表观性能(透明的，不透明或着色的薄膜)，耐久性和加工性能。有用物质的例子包括碳酸钙，二氧化钛，金属颗粒，纤维，阻燃剂，抗氧化剂化合物，热稳定剂，光稳定剂，紫外光稳定剂，防粘连剂，加工助剂，和酸性接受体。

干粉涂漆层、外部透明涂层或增强层当中的一种或多种可以含有少量的粘合剂树脂以便增强干粉涂漆层对于外部透明涂层和/或载体层的粘合性。同样，或另外地，可以在干粉涂漆层与外部透明涂层或增强层之间使用粘合剂树脂的粘结涂层。粘结涂层的粘合剂树脂可以是丙烯酸类树脂粘合剂，或它能够是乙烯/乙酸乙烯酯共聚物粘合剂，如从 DuPont 以商品名称 Elvax 获得的那些。从 DuPont 以商品名称 Bynel 商购的粘合剂树脂也可以使用。

在一个实施方案中，干粉涂漆层、外部透明涂层和/或增强层是柔韧的，但在室温下却是不可拉伸的和非弹性的。

粘合剂层

干燥粘合剂层可以包括压敏粘合剂 (PSA)，它在室温下在施加的压力下将装饰性层压材料粘结于基材表面。粘合剂层可以是连续或不连续层，并且它可以包括一种粘合剂或两种或多种粘合剂的混合物。粘合剂层可以是带有图案的粘合剂层，其中在一些区域中有较强的粘合剂粘性水平和在其它区域中有较弱的粘合剂。

在一个实施方案中，粘合剂层是可再定位的粘合剂，具有低的初始粘性从而在形成永久的粘结之前允许层压材料有轻微的运动来进行位置调整。在一个实施方案中，该粘合剂在室温下具有受抑制的初始粘性水平，从而允许层压材料粘附于基材表面并在其上面再定位，随后从装饰性干粉涂漆层上除去无光泽的防粘衬层。粘合剂层经历归因

于时间流逝的后续的粘合性增长，足以永久地将干粉涂漆层粘结于基材上。在一个实施方案中，当层压材料贴合于基材上时，粘合剂层体现特征于产生了仅仅有限量的超出了层压材料边界的渗出(ooze)。在一个实施方案中，没有产生渗出。

在如下所述的本发明的一个实施方案中，压敏粘合剂包括交联的丙烯酸系树脂材料，和更特别地，交联的丙烯酸系乳液。特别有用的粘合剂材料包括内部交联的丙烯酸系乳液。这些压敏粘合剂材料可以在获得如下所述的有差别的防粘性能的有用(薄)涂敷量下提供低粘性、剥离和流动特性与足够水平的内聚强度的有用结合。高分子量丙烯酸系粘合剂和外部交联的丙烯酸系粘合剂也可以用于产生这些功能性的性能的所需结合。

该粘合剂可以包括橡胶型粘合剂，丙烯酸系粘合剂，乙烯基醚粘合剂，硅酮粘合剂，或它们当中两种或多种的混合物。粘合剂可以作为热熔型，溶剂型或水基的粘合剂施涂于层压材料上。有用的粘合剂材料可以含有作为主要成分的粘合剂聚合物，如丙烯酸型聚合物；嵌段共聚物；天然的、再生的、或苯乙烯-丁二烯橡胶；增粘的天然或合成橡胶；乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物；乙烯-乙烯基单体-丙烯酸系单体的三元共聚物；聚异丁烯；或聚(乙烯基醚)。其它材料可以包括在粘合剂中，如增粘树脂，增塑剂，抗氧化剂，填料，和蜡。

有用的压敏粘合剂的叙述可以在 *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 13 卷, Wiley-Interscience Publishers (New York, 1988) 中见到。有用的压敏粘合剂的其它叙述可以在 *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1 卷, Interscience Publishers (纽约, 1964) 中见到。

可以使用的压敏粘合剂包括可以从 H. B. Fuller Company, St. Paul, Minn., 作为 HM-1597, HL-2207-X, HL-2115-X, HL-2193-X 商购的热熔压敏粘合剂。其它有用的压敏粘合剂包括可从 Century Adhesives Corporation, Columbus, Ohio 获得的那些。

普通的 PSA，包括聚硅氧烷型 PSA，橡胶型 PSA，和丙烯酸型 PSA

是有用的。热熔粘合剂的另一个商品例子是由 Wisconsin 州 Wauwatusa 的 Ato Findley, Inc. 销售的 H2187-01。另外，描述在授权于 Harlan 的 US 专利 3,239,478 中的橡胶型嵌段共聚物 PSA 也能够使用。这一专利对于它的有关此类热熔粘合剂的公开内容被引入这里供参考。

该粘合剂组合物可以含有至少一种固体增粘剂树脂组分。固体增粘剂在这里被定义为具有高于 80°C 的软化点的固体增粘剂。当存在固体增粘剂树脂组分时，粘合剂组合物可以包括约 40% 到约 80wt% 的热塑性弹性体组分，在一个实施方案中约 20% 到约 60wt%，和在另一个实施方案中约 55% 到约 65% (重量) 的固体增粘剂树脂组分。固体增粘剂降低混合物的模量，足以增长粘性或粘合性。同时，固体增粘剂 (特别地较高分子量固体增粘剂 (例如, M_w 大于约 2000) 和具有较低分散性 (M_w/M_n = 低于约 3)) 的那些固体增粘剂可能不易迁移到聚合物膜层中。这是令人期望的，因为增粘剂迁移到膜层中会引起尺寸不稳定性。

固体增粘剂树脂包括烃树脂，松香，氢化松香，松香酯，多萜树脂，以及显示出各种性能的适当平衡的其它树脂。各种有用的固体增粘剂树脂是可商购的，如由 Arizona Chemical Company 以商标 Zonatac 销售的萜烯树脂，石油烃类树脂如由 Exxon Chemical Company 以商标 Escorez 销售的树脂，或 Wingtack 95，一种可从 Goodyear, Akron, Ohio 商购的合成增粘剂树脂。

待共挤出的粘合剂混合物的模量也可通过液态橡胶 (即在室温下呈现为液体) 的引入来降低。液态橡胶一般具有至少 5,000 和更常常至少 20,000 的 M_w。液态橡胶以低于 10wt%，和甚至低于 5wt% (基于粘合剂制剂的总重量) 的量的引入会得到可以与聚合物膜材料共挤出的粘合剂。液态橡胶的引入可以生产出具有提高的粘性和粘合性的粘合剂。液体嵌段共聚物如液体苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物都可以使用。可以引入到粘合剂混合物中的其它液态橡胶包括液体苯乙烯-丁二烯橡胶，液体丁二烯橡胶，乙丙橡胶，等等。

粘合剂层也可以含有一种或多种颜料以增强覆盖它的漆膜层的不透明性并允许使用较薄的漆膜层以实现所需水平的不透明性。以上所

指定的颜料当中的任何一种都可以使用。实例包括二氧化钛和炭黑。颜料体积浓度可以是至多约 10%，在一个实施方案中约 5% - 约 10%，和在另一个实施方案中是约 2% - 约 8%。

该粘合剂组合物还可以包括其它物质，如抗氧化剂，光和热稳定剂，紫外光吸收剂，填料，着色剂，防粘连剂，增强剂，和加工助剂。

该粘合剂组合物可以含有无机填料和其它有机和无机添加剂以提供所需性能。有用的填料的实例包括碳酸钙，二氧化钛，金属颗粒，和纤维。

阻隔层

阻隔层可以包括如上所述的丙烯酸酯聚合物或共聚物，聚乙烯醇，从乙烯和乙酸乙烯酯衍生的共聚物，和从乙烯、乙酸乙烯酯和聚乙烯醇衍生的共聚物当中的任何一种。该阻隔层可以包括从聚乙烯醇，尿烷，Cymel 385 (Cytec 的产品，确定为蜜胺甲醛树脂) 和聚氨丙啶(例如，NeoCryl CX100，它被确定为三羟甲基-三 N(甲基氨基丙啶)丙酸酯并从 Avecia Resins 商购)衍生的聚合物共混物，在一个实施方案中聚乙烯醇与尿烷的重量比是大约 20 : 80。下列实施例举例说明了用于形成阻隔层的特定的涂料组合物：

阻隔层 No. 1	wt%
Elvacite 2042 (Ineos 的产品，确定为甲基丙烯酸乙酯共聚物)	20
甲苯	48
甲乙酮	32

阻隔层 No. 2

Adcoat 61WG178 (Rohm and Haas 的产品，确定为 55.55 丙烯酸系聚合物的溶液)

Syloid 234 (Grace Davidson 的产品，确定为合成 0.10 无定形硅石)

正丙醇 44.35

阻隔层 No. 3

Adcoat	74.07
正丙醇	25.83
Syloid 234	0.10

阻隔层 No. 4

Adcoat 61WG178	55.55
正丙醇	44.35
Syloid 234	0.10
Desmodur CB 75N (Bayer 的产品, 确定为低聚甲苯二异氰酸酯)	0.44

阻隔层 No. 5

Adcoat 61WG178	74.07
正丙醇	25.83
Syloid 234	0.10
Desmodur CB 75N	0.44

阻隔层 No. 6

Adcoat 61WG178	58.0
R-900 TiO ₂ (DuPont 的产品, 确定为金红石型二氧化钛)	15.00
正丙醇	24.0
异丁醇	3.00

阻隔层 No. 7

Adcoat 61WG178	58.00
----------------	-------

R-900 TiO ₂	15.00
正丙醇	24.00
异丁醇	3.00
Desmodur CB 75N	0.88

阻隔层 No. 8

Air Vol 523 (Air Products 的产品, 确定为聚乙 5.0
烯醇)

水	47.5
异丙醇	47.5

如前面所提到, 装饰性层压材料所接触到的基材表面能够包括具有含有着色成分的颜料物质的涂漆表面, 该着色成分能够迁移到装饰性膜中并穿过粘合剂层到达着色层, 引起变色。该阻隔层停止或阻止不希望有的引起变色的颜料的透过从而足以将着色层的变色或色移维持在对于装饰性膜的使用寿命而言基本上不显著的水平之内。施涂该装饰性膜和通常应用时的正常使用条件被定义为约 4°C (40°F) 到约 35°C (90°F) 的温度, 和更特别地, 约 15°C (60°F) 到约 27°C (80°F) 的温度。为了粗略估计在正常使用条件下膜的估计有效寿命中所可能发生的色移的量, 膜样品通过加速的老化技术来测试并在这些条件下测量色移。(更高的温度加速变色的着色成分的迁移。) 在一个实施方案中, 色移是通过将内部胶乳试样的颜色与内部胶乳颜色标准对比和然后让试样经历 60°C (140°F) 环境达约 400 小时 (16 天) 来测量的。试样然后被测量色移并与该标准对比以测定色移的量。根据一个试验, 色移是按 ASTM 805 试验程序测量的和测量单位是在 Δb^* (黄色/蓝色) 标度上的 C. I. E. 色度单位, 虽然其它色移测量可用于测定色移是否在规定的范围内。这些色移测量技术可用于通过测量由黄色着色成分从单偶氮颜料或染料中的迁移所引起的在蓝色涂漆样品中的色移来评价色移是否是可接受的低。在一个实施方案中, 如果在 60°C 下试验 400 小时产生等于或低于约 0.30 C. I. E. Δb^* 色度单位的色移, 则色移认为是足够

低的且在可接受的范围内。

该阻隔层包括薄的、柔韧的聚合物膜，在一个实施方案中它能够是交联的以增强阻隔性能。阻隔层的一个实施方案包括无颜料的丙烯酸系树脂材料，它是交联的且交联密度足以将单偶氮颜料的透过限制在可接受的程度。这一阻隔层的一个实施方案包括用蜜胺树脂交联的较低分子量丙烯酸系聚合物。适合于阻隔层的低分子量丙烯酸系树脂具有低于约 100,000 的分子量。一种此类交联的丙烯酸系阻隔层(更详细地在实施例 9 中鉴别)是具有约 50,000 的分子量的丙烯酸系聚合物(Rohm and Haas 的 Adcoat 61WG178)。交联提高分子量和提升阻隔涂层的软化点并在分子水平上产生网络从而阻止偶氮着色成分透过该阻隔层。

交联的聚合物材料作为阻隔涂料的用途能够用于得到所需的阻止效果，但在一些情况下，树脂材料的交联能够减少对 PSA 层的粘合性。在一些情况下，希望在底涂层和 PSA 层之间包括粘结涂层。已经表明改进粘合性的一种粘结涂层包括与用于装饰性膜中使用的着色的底涂层类似的材料的薄涂层。此类粘结涂层的一个例子是示于实施例 9 中的增塑的乙烯基类粘结涂层。

通过 PSA 在预先形成的阻隔涂层上的直接涂敷或流铸，PSA 层能够施涂于阻隔涂层之上。另外地，该 PSA 能够单独地流铸在临时的载体之上，然后从载体上转移-层压到阻隔涂层上。实验表明，当与流铸粘合剂的转移-层压相反，将粘合剂直接施涂到阻隔涂层上时，在阻隔涂层和粘合剂之间的粘合性和对于着色成分的迁移的抵抗作用是更好的。

在另一个实施方案中，该阻隔层能够从热塑性(非交联的或轻度交联的)聚合物材料生产。一种此类材料是如上所述的低分子量丙烯酸系材料(61WG178)。为了提高材料对于着色成分迁移的抵抗作用，可将细的颗粒状填充材料或添加剂分散在阻隔材料中。该填料或添加剂能够具有清除性能，或与固色剂(迁移颜料附着在它之上)类似的性能，或填充材料能够以物理方式将透过速率阻止在足够低的水平。已发现

可以减少、捕获或停止单偶氮颜料的迁移的物质包括煅制氧化铝，金属磷酸盐化合物和/或二氧化钛，虽然其它金属盐，或氧化物，或金属化合物也可用于产生类似结果。可用于阻隔涂层中的一种金属化合物包括可作为 Xtain A 从 Halox 商购的铝锆磷硅酸盐。试验已显示了含有这些类型的填料或添加剂材料的低分子量热塑性丙烯酸系树脂阻隔材料的良好色移结果。这些材料还降低在交联的丙烯酸系树脂阻隔涂层中的色移。

在本发明的一个实施方案中，其中该阻隔涂料包括含有阻止颜色传递的分散填料的热塑性树脂材料，对于 PSA 层的粘合性能够通过在阻隔涂料中添加分散的粘合剂来增强。低分子量热塑性丙烯酸系阻隔涂料能够具有通过聚乙烯基吡咯烷酮均聚物 (PVP) 的添加所增强的粘合性能。这一阻隔涂料对于或者直接涂敷到或者转移-层压到阻隔涂层上的 PSA 层产生良好的粘合性。PVP 与丙烯酸系基础聚合物材料和用于该体系中的溶剂都相容并且还提高对于 PSA 层的粘合性。PVP 的一个来源是 International Specialty Products (ISP)，确定为 PVP K80。

阻隔层的另一个实施方案包括具有足够高的分子量以便将颜色传递阻止在所希望的限度之内的热塑性聚合物材料。合适的高分子量阻隔材料具有超过 250,000 的分子量。一种阻隔材料包括高分子量丙烯酸系树脂材料，如具有约 350,000 的分子量的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)。这一阻隔材料能够在没有添加粘合促进剂或添加剂的情况下产生可接受的色移结果，并且在没有附加的粘结涂层促进对 PSA 的粘合性的情况下就可使用。

本发明的阻隔层能够以足够低的涂敷量施涂，以获得在约 0.05 到约 0.20 密耳范围内的干膜厚度。阻隔涂层是足够薄的，不会为多层层压材料的装饰性部分(排除防粘衬层)增加太多的厚度。在一个实施方案中，阻隔层的膜厚度不超过膜的装饰性部分的总厚度的约百分之十 (10%)。

阻隔层还耐在升温下的软化，和在一个实施方案中，阻隔层具有大于约 60°C 的玻璃化转变温度 (T_g)。

阻隔层和邻接的粘结涂层(如果使用)的增加不会影响装饰性膜的有差异的防粘性能。阻隔层对于 PSA 层的粘合性是足够的，不会显著降低如这里所述的处于其自卷绕形式的层压材料的剥离力特性。

无光泽的防粘衬层

防粘衬层可以独立地包括纸，聚合物膜，或它们的结合物。在一个实施方案中，防粘衬层是在室温下热稳定的，非弹性体的和不可拉伸的。

虽然任何重量的纸可以用作防粘衬层，重量在约 30-约 120 磅/每令的范围内的纸是有用的，和重量在约 60-约 100 磅/每令的范围内的纸是优选的。在这里使用的术语“令(ream)”等于 3000 平方英尺。

另外地，防粘衬层可以独立地包括聚合物膜，并且聚合物膜的例子包括聚烯烃，聚酯，和它们的结合物。防粘衬层优选可以从柔韧，可折叠的，耐热的，基本上无弹性的，自支持的临时载体膜或流延片材形成，它们在干粉涂漆转移膜的现有技术中是已知的。防粘衬层优选是取向的聚酯薄膜，如可作为 Mylar (DuPont 的商标)商购的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或例如 Hoechst Celanese Hostaphan 2000 聚酯薄膜。

防粘衬层为层压材料提供结构完整性，一直到在层压材料贴合于基材表面上之后除去衬层为止。

无光泽的防粘涂层可以包括在防粘涂层和装饰性干粉涂漆层之间提供一定水平的粘性或粘附性的以上所指定的粘结剂或树脂当中的任何一种，它可以包括着色涂层，外部透明涂层，或装饰性印刷层。无光泽的防粘涂层的粘性水平足以防止在形成干粉涂漆转移层压材料的过程中和在层压材料的正常处置中防粘涂层从粘附的干粉涂漆层上的分离，其中该处置包括在它的自卷绕取向中形成它，退绕它，并且将它应用到基材表面上。无光泽的防粘涂层也继续具有足够的防粘性能，以便在将层压材料贴合于基材上之后促进在防粘涂层和粘附的干粉涂漆层之间的分离。

无光泽的防粘涂料制剂包括这样的涂料，它能够通过普通的流

延技术如照相凹板 (gravine) 印刷被施涂于防粘衬层上。优选的涂料组合物是热固性树脂材料，它在受热进行干燥时也会交联并作为粘附于防粘衬层上的表面膜永久地粘结。包含在无光泽的防粘涂料中的固体优选包括作为主组分的提供干燥的交联涂层对于聚酯载体膜的良好粘合性的一种或多种交联剂。在一个实施方案中，无光泽的防粘涂料配制剂包括主要的交联树脂如蜜胺树脂，它控制交联并产生对于聚酯载体膜的粘合性。目前优选的交联树脂是六甲氧基甲基树脂，如 Cymel 303。合适的的主要的官能化树脂是乙烯基类树脂，例如中等分子量氯乙烯-乙酸乙烯酯树脂，已知为 VAGH。该乙烯基类树脂能够以无光泽的防粘涂料中总固体的至多 20% 的量存在。另外，无光泽的防粘涂层能够包括次要的官能化树脂以改进装饰性干粉涂漆层的顶面从无光泽的防粘涂层上的剥离。在一个实施方案中，该次要官能化树脂能够是丙烯酸系改性醇酸树脂，如已知为 Chempol 13 1501 或 Lankyd 13 - 1245 的树脂。这一次要官能化树脂占无光泽的防粘涂料的总固体 (按重量) 的约 1% - 约 16%。无光泽的防粘涂层进一步包括合适催化剂以加速该交联过程，典型地占无光泽的防粘涂料中总固体 (重量) 的约 1% - 约 8%。

无光泽的防粘涂料组合物的树脂组分与合适溶剂结合。在一个实施方案中，树脂与主要的树脂溶剂如甲基异丁基酮 (MIBK) (它占该配制剂中总溶剂的约 65% 到约 85%) 混合。次要树脂溶剂，如异丙醇 (IPOH)，可用于延迟在溶液中树脂的交联。该次要树脂溶剂优选占总溶剂的约 5% 到约 20%。

通过混合作用将主要的官能化树脂溶于该主要和次要树脂溶剂中，然后将次要官能化树脂与主要的消光剂 (优选为包括细微粒状惰性无机材料的填料形式) 一起添加，来制备无光泽的防粘涂料配制剂。在一个实施方案中，该填料包括具有约 4.8 微米的平均粒度的硅酸铝。在另一个实施方案中，该填料能够包括滑石。在该配制剂中所包含的填料占在无光泽的防粘涂料中总固体的至多约 50%。在一个实施方案中，该滑石填充材料占在无光泽的防粘涂料中所含有的总固体的约

40% - 约 50%。细微粒状填料被彻底地分散在树脂和树脂溶剂共混物中，优选在约 100°F 到约 120°F 的升高温度下分散。

在使用中，当无光泽的防粘层干燥和交联时，它在载体片层的表面上形成化学无光泽涂层。无光泽表面由填料的量和粒度来控制。细颗粒凸出于无光泽的防粘涂层的干燥外表面，在微观的尺度上形成具有微观粗糙度的表面，从而将复制的微观粗糙度转移到干燥的外部透明涂层或干粉涂漆层的暴露表面上。这会生产光散射，导致在装饰性干粉涂漆层的顶面上形成无光泽的或低表面光泽的消光修饰层。

在一个实施方案中，用于本发明中的无光泽的防粘涂料制剂包含非显著量的聚硅氧烷型防粘材料和/或蜡型组分。此类材料可以用于提供在高温下的防粘性能；但是在一个实施方案中本发明的无光泽的防粘涂料包括这样的制剂，它在聚硅氧烷型防粘材料或蜡型组分不存在的情况下提供了以下功能的有用结合：室温防粘，防粘衬层对于干粉涂漆层的粘附，和无光泽面向干粉涂漆层的暴露表面上的转移。换言之，无光泽的防粘涂层具有在室温下硬化的状态并从树脂材料制备，该树脂材料含有(1)形成无光泽防粘表面的表面用组分，(2)将无光泽防粘表面以可剥离方式粘附于干粉涂漆层上的粘合组分，和(3)防粘组分，后者在室温下剥离无光泽防粘表面与干粉涂漆层的接触从而将无光泽表面修饰构造从无光泽防粘表面上转移到干粉涂漆层的暴露表面上。

在一个实施方案中，无光泽的防粘涂料包括，按固体计，约 10%-约 30% (重量) 醇酸树脂；约 10%-约 30% (重量) 乙烯基类树脂；约 20%-约 35% (重量) 蜜胺交联树脂；和约 5%-约 10% 催化剂。固体的剩余部分包括如前面所述的细微粒状填料，例如滑石。

在一个实施方案中，颗粒与树脂或粘结剂的重量比可以是至多约 1.1 : 1，在一个实施方案中是约 0.7 : 1 到约 1.1 : 1，在另一个实施方案中是约 0.7 : 1 到约 0.9 : 1，和在再一实施方案中是约 0.9 : 1 到约 1.1 : 1。

转到干粉涂漆层的外表面的光泽能够通过防粘涂料制剂和与防

粘涂层接触的干粉涂漆的外表面层的组合物的结合来控制。在一个实施方案中，低于约 10 光泽单位的 85°光泽能够转到具有由聚氨酯，丙烯酸类树脂和/或乙烯基类树脂漆层组成的单涂层或底涂层/透明修饰层的干粉涂漆膜上。优选的防粘涂料包括含有微粒填料的丙烯酸类树脂/乙烯基类共混物。在另一个实施方案中，低于约 35 光泽单位的 85°光泽测量值能够转到具有由聚氨酯，丙烯酸类树脂和/或乙烯基类树脂漆层组成的单涂层或底涂层/透明修饰层的干粉涂漆膜上。优选的防粘涂料包括含有分散微粒的丙烯酸类改性醇酸树脂和/或乙烯基类树脂。

载体膜或防粘衬层典型地容纳在供应辊上，载体从供应辊上退绕并传送到凹版印刷印刷站，在这里无光泽的防粘涂层被涂敷到防粘衬层之上。含有无光泽的防粘涂层的防粘衬层然后穿过在约 325°F 到约 350°F 的温度下操作的干燥烘箱，足以干燥和交联无光泽的防粘涂层。在第一阶段干燥烘箱中，无光泽的防粘涂层充分地交联来将它永久地粘结到载体片材上。优选，无光泽的防粘涂料进行涂敷和干燥，达到约 3 - 约 6 克的涂敷重量(干重)。

粘合剂防粘涂料可以包括在现有技术中已知的任何防粘涂料组合物。可以使用聚硅氧烷防粘涂料组合物。该聚硅氧烷防粘涂料组合物典型地包括聚有机基硅氧烷如聚二甲基硅氧烷。用于本发明中的聚硅氧烷防粘涂料组合物可以室温固化，热固化，或辐射固化。一般，该室温和热可固化组合物包括至少一种聚有机基硅氧烷和用于该聚有机基硅氧烷的至少一种催化剂(或固化剂)。这样组合物也可含有至少一种固化促进剂和/或粘着性促进剂。

在多层次压材料中的每一层可以使用已知技术来独立地施涂和干燥和/或固化。该涂敷技术包括凹版印刷，反转凹版印刷，补偿槽辊涂布，辊涂，刷涂，辊衬刮刀施涂，计量杆涂，逆辊涂布，刮刀涂，浸涂，模头涂布，缝口模头涂布，喷涂，幕涂，滑动片涂(slide coating)，滑动片幕涂，挤出，共挤出，苯胺印刷，凸版印刷，旋转筛网涂，和平板筛网涂。在一个实施方案中，该压敏粘合剂层可以使用转移层压

来施涂。该装饰性印刷层可以使用已知的印刷技术来施涂，其中包括凹版印刷，苯胺印刷，丝网印刷，和墨喷印刷。施涂的层可以通过暴露于热或已知形式的电离或光化非电离辐射来干燥和/或固化。可以使用的干燥或固化温度能够是约 115°C - 约 160°C，和在一个实施方案中是约 140°C - 约 150°C。有用类型的辐射包括紫外光和电子束。用于产生这些形式的热或辐射干燥和/或固化的设备是本领域中技术人员所熟知的。

多层层压材料的各层也能够通过以上指出的并详细在以上指出的并引入这里供参考的 US 申请 No. 457,826 中描述的挤出和共挤出技术来形成。干粉涂漆层或载体层可以使用如在图 8 中所示的单独挤出机或如在图 9 中所示的双口模挤出机来与粘合剂层共挤出。参见图 8，防粘衬层 70 从辊 72 上退绕并前行通过挤出模头 74，在这里让它涂敷粘合剂层 76，和然后通过挤出模头 78，在这里增强或载体层 79 被涂敷到粘合剂层 76 之上。所形成的共挤出物收集在卷取辊 80 上。参见图 9，防粘衬层 70 前行通过双挤出口模 82，后者同时为防粘衬层 70 涂敷共挤出的粘合剂层 84 和载体层 86。所形成的共挤出物收集在卷取辊 88 上。

在图 1 中所示的干粉涂漆转移层压材料可通过使用上述涂敷技术中的一种将粘合剂防粘涂层施涂到防粘衬层的下表面上然后固化该防粘涂层来制备。粘合剂防粘涂层的涂敷量可以是在约 0.1 克至约 1 克/每平方米(gsm)的范围内，和在一个实施方案中是约 0.25 到约 0.35 gsm。无光泽的防粘涂层然后使用上述涂敷技术中的一种(例如凹版印刷)被施涂于防粘衬层的上表面上，然后干燥或固化。无光泽的防粘涂料的涂敷量可以是在约 2.5 至约 6.5 gsm 的范围内，和在一个实施方案中是约 4.5 至约 5.5 gsm。用于形成着色的干粉涂漆层的液体漆或涂料组合物然后通过使用上述涂敷技术中的一种(例如，逆辊或缝口模头涂敷)被施涂于无光泽的防粘涂层的表面上，然后干燥或固化。着色的干粉涂漆层的涂敷量可以是在约 20 至约 60 gsm 范围内，和在一个实施方案中是约 30 至约 40 gsm 范围内。可以施涂一种或多种涂层。压

敏粘合剂层然后使用上述涂敷技术中的一种(例如缝口模头涂敷)被施涂于干粉涂漆层的上表面上,然后干燥或固化。压敏粘合剂可以使用涂布技术或转移层压来施涂。压敏粘合剂层的涂敷量可以是在约 10 至约 30 gsm 范围内,和在一个实施方案中是约 11 至约 17 gsm 范围内。干粉涂漆转移层压材料 20 然后卷绕成在图 2 中所示的卷材形式。

在图 3 中所示的干粉涂漆转移层压材料可以通过使用与图 1 的层压材料 20 相同的程序来制造,只是在着色的干粉涂漆膜层的施涂之前,透明的外部透明涂层被施涂于无光泽的防粘涂层上和然后进行干燥或固化。干粉涂漆层然后施涂于透明涂层的表面上。透明涂层可以使用上述涂敷技术中的一种(例如,凹版印刷)来施涂。透明涂层的涂敷量可以是在约 1 至约 5 gsm 范围内,和在一个实施方案中是约 2.5 至约 3.5 gsm 范围内。可以施涂一种或多种涂层。干粉涂漆转移层压材料然后卷绕成在图 2 中所示的卷材形式。

在图 4 中所示的干粉涂漆转移层压材料可以通过使用与层压材料 20 所用相同的程序来制造,只是在干粉涂漆膜层的施涂之前,用于形成印刷装饰层的液体漆组合物被施涂于透明膜层的表面上和然后进行固化。干粉涂漆膜层然后施涂于印刷装饰性层的表面上。印刷装饰性层可以通过使用上述印刷技术中的任何一种(例如,凹版印刷,苯胺印刷,丝网印刷,或喷墨)来施涂。印刷装饰性层的涂敷量可以是在约 0.3 至约 2 gsm 范围内,和在一个实施方案中是约 0.3 至约 0.7 gsm 范围内。干粉涂漆转移层压材料然后卷绕成在图 2 中所示的卷材形式。

在图 5 中所示的干粉涂漆转移层压材料可以通过使用与图 4 的层压材料所用相同的程序来制造,只是在第一印刷装饰性层的施涂之前,用于形成第二印刷装饰层的液体漆组合物被施涂于透明膜层的表面上和然后进行干燥或固化。第二印刷装饰性层可以通过使用上述印刷技术中的任何一种(例如,凹版印刷,苯胺印刷,丝网印刷,或喷墨)来施涂。第二印刷装饰性层的涂敷量可以是在约 0.3 至约 2 gsm 范围内,和在一个实施方案中是约 0.3 至约 0.7 gsm 范围内。干粉涂漆转移层压材料然后卷绕成在图 2 中所示的卷材形式。

在图 6 中所示的干粉涂漆转移层压材料可以通过使用与用于制造在图 1 中所示的层压材料 20 所用相同的程序来制造, 只是增强层粘附于干粉涂漆层。增强层可以与粘合剂层共挤出, 然后干粉涂漆膜层可以涂敷(例如, 凹版印刷)到增强层之上。干粉涂漆转移层压材料然后卷绕成在图 2 中所示的卷材形式。

在图 7 中所示的干粉涂漆转移层压材料可以通过使用与用于制造在图 1 中所示的层压材料 20 所用相同的程序来制造, 只是阻隔层涂敷在干粉涂漆转移层上。干粉涂漆转移层压材料然后卷绕成在图 2 中所示的卷材形式。

干粉涂漆转移层压材料可以在单个生产线上或在多个生产线上或多个生产设备中制造。对于多个生产线或设备, 层压材料的一部分可以作为卷材式层压材料来生产, 干燥或固化, 卷起, 转移到下一个生产线或设备, 退绕, 和进一步用附加层的施涂来处理。例如, 干粉涂漆层和粘合剂层可以在多个生产线上形成, 或它们可以按顺序在单个生产线上形成, 或它们可以同时形成, 如通过共挤出或多口模涂布方法。

通过从图 2 中所示的卷材上退绕该层压材料, 和同时将该层压材料施加于待覆盖的基材表面上, 来使用干粉涂漆转移层压材料 20。基材可以包括任何平整表面。平整表面可以包括壁板, 塑料片材, 金属片材, 复合材料, 等等。基材可以包括内部(即, 室内)表面或外部(即, 户外)表面。层压材料可以贴合于具有各种表面修饰形式(从无光的, 半光泽到光泽)的涂漆表面。层压材料放置在基材上让粘合剂层与基材接触。施加压力, 如果必要进行再定位, 直到层压材料粘附于表面上为止。防粘衬层然后从装饰性层压材料的正面上剥离, 留下由粘合剂层粘合于基材上的干粉涂漆膜层。在图 3 至 7 中和在图 10 中所示的干粉涂漆转移层压材料也可按照与层压材料 20 相同的方法贴合于基材表面上。

有差异的防粘体系

在本发明的一个实施方案中, 层压材料的防粘性能得到控制, 这

样，在图 1-7 和图 10 中所示的实施方案中，为了将无光泽的防粘涂层从干粉涂漆层(它包括透明层，着色层，或印刷装饰性层)上分离所需要的剥离力大于将粘合剂防粘涂层从压敏粘合剂层上分离所需要的剥离力。

在一个实施方案中，为了将无光泽的防粘涂层从干粉涂漆层(即，着色层，透明涂层，或印刷装饰性层)上分离所需要的载体剥离力一般是约 20 - 约 180 克/每两英寸(g/2 in)的范围内，在一个实施方案中是 30 - 约 150 g/2 in，和在另一个实施方案中是 40 - 约 120 g/2 in。在其它实施方案中该剥离力可以是 50 - 约 100 g/2 in, 50 - 约 90 g/2 in, 约 70 - 约 90 g/2 in, 和约 50 - 约 65 g/2 in。

在一个实施方案中，为了将粘合剂防粘涂层从压敏粘合剂层上分离所需要的退绕剥离力一般是约 10 - 约 150 g/2 in 的范围内，在一个实施方案中是约 20 - 约 150 g/2 in，在另一个实施方案中是约 20 - 约 90 g/2 in，和在其它实施方案中是约 30 - 约 150 g/2 in, 约 30 - 约 100 g/2 in, 和约 30 - 约 70 g/2 in。

测定这些剥离力的试验方法包括测量为了将两英寸宽的有防粘涂层的衬层从干粉涂漆层上或从有粘合剂涂层的基材上分离所需要的力量，其中有防粘涂层的衬层以相对于该干粉涂漆层或基材的 90°角度延伸并以 300 英寸/分钟的速率拉伸。该试验是在室温下进行的。

根据本发明的一个实施方案，该装饰性膜含有有差异的防粘体系，它允许该膜从它的自卷绕形式退绕，同时防粘衬层保持继续与干粉涂漆层接触。随着装饰性膜退绕，防粘衬层的有聚硅氧烷涂层的外表面优先地从与膜的 PSA 侧的接触中剥离，同时防粘衬层的无光泽的防粘涂层侧保持与干粉涂漆层恒定接触。在退绕、贴合于基材表面上和装饰性膜在该表面上的任何定位的整个过程中防粘衬层与干粉涂漆层的这一接触得到维持，直到防粘衬层即将从装饰性漆层上剥离为止。有差异的防粘体系适合于在防粘衬层和干粉涂漆层之间维持这一优先的接触，因为干粉涂漆层是非自支持的，即它本身不具有结构完整性，因此依赖于它与防粘衬层的接触来提供在例如退绕、处置和再定位过

程中的必要的结构支持。

如前面所提到，在防粘衬层和无光泽防粘层之间的剥离力（载体剥离力）超过了在防粘衬层的有聚硅氧烷涂层的一侧和 PSA 之间的剥离力（退绕剥离力）。试验表明这一“力差异”取决于在每一界面上这些材料彼此剥离的速率或速度。由于自卷绕的膜在使用中可以在不同的速度下退绕，有差异的防粘体系的目的是确保在使用过程中通常遇到的宽范围的剥离速率下该载体剥离力超过退绕剥离力。一般而言，这一力差异在宽的速度范围内得到保持。在使用期间，当退绕新卷材时或在表面上卷材的初始起动过程中遇到慢速率。当带材继续运行到该表面之下时遇到中等到快速的速率。在一个实施方案中，对于 2 英寸宽带材，不超过约 300 英寸/分的速度范围可以维持这一力差异。在另一个实施方案中，对于 2 英寸宽带材，不超过至少 600 英寸/分的速度范围可以维持这一力差异。

除了避免在退绕、贴合于表面上和在表面上再定位的过程中载体的剥离，还为了防止在切割 (slitting) 或退绕过程中剥离该载体，从衬层的聚硅氧烷侧上除去 PSA 所需要的力也应该低于从干粉涂漆侧上剥离载体所需要的力。当将膜切成各自卷材尺寸时会遇到超过 600 英寸/分的退绕速度，但是试验已表明，在一个实施方案中，在这一高速度下不会产生不希望有的退绕响应，即使当退绕剥离力超过载体剥离力时。

通过利用在室温下进行的试验，在 300 英寸/分的速率下拉伸，以 90° 的角度将衬层从在两英寸宽的带材中的无光泽防粘层或 PSA 层分离，按照前面所述来测量这些有差异的剥离力。在一个实施方案中，对于从约 6 英寸/分到至少约 300 英寸/分的剥离速率，载体剥离力保持高于退绕剥离力。在另一个实施方案中，在从约 6 英寸/分到至少约 300 英寸/分的剥离速率的宽范围内，载体剥离力维持在约 45 - 约 65 克/2 英寸的范围内。在从约 12 到至少约 60 英寸/分钟的衬层剥离速率的范围内，相应的退绕剥离力维持在约 20 - 约 40 克/2 英寸的范围内。

试验表明，载体剥离力在整个宽范围的剥离速率下维持在比较均匀的水平，而退绕剥离力随着剥离速率提高而倾向于提高并且在某一较高剥离速率以上最终超过载体剥离力。然而，试验表明，对于在约300英寸/分以上的剥离速率，退绕剥离力超过载体剥离力不会负面影响在自卷绕的装饰性膜的正常使用条件下防粘衬层从无光泽防粘层上的过早剥离。

PSA的组成与干粉涂漆层的组成相协调，以便产生所需的有差异的防粘性能。用于PSA的具体配方能够影响到退绕剥离响应。另外，与无光泽防粘层接触的干粉涂漆层的组成能够影响到剥离性能。在一个实施方案中，如果载体剥离力是较高的，则较低的退绕剥离力是所希望的。然而，对于载体剥离力的绝对大小有限制。产生比较低的退绕剥离力高得多的载体剥离力能够在退绕和贴合于基材表面上的过程中维持在载体和干粉涂漆膜之间的所需接触；但是如果载体剥离力太高，则在层压材料的PSA侧已经附着于基材表面上之后在产生防粘衬层从干粉涂漆层上的适当剥离中会有困难。如果载体剥离力太高，则使用者在最初将衬层从漆膜上剥离时会经历到困难；或除去防粘衬层可以克服在干粉涂漆层和基材之间的粘结并导致将干粉涂漆层从该表面上剥离。

因此，本发明的另一个目的是得到有差异的防粘体系，其中在宽范围的剥离速率下载体剥离力高于退绕剥离力，但是载体剥离力水平保持低于某个最大力水平。在一个实施方案中，优选的干粉涂漆层包括如在实施例7和9中所述的透明的外部透明涂层，其中外层包括溶剂流铸的丙烯酸类树脂材料。当无光泽防粘衬层从外层上剥离时，除了有用的载体剥离力水平之外，这一外涂层材料还在成品膜中提供耐磨损和防沾污性以及可再涂漆能力的益处。在这一实施方案中无光泽的防粘涂料的组成包括实施例7或9的醇酸/乙烯基/胺树脂组合物，和PSA的组成包括实施例7或9的粘合剂制剂。在这一实施方案中，当从丙烯酸型漆层上剥离时，载体剥离力维持在约45-约65克/2英寸的范围内。在从约12到至少约60英寸/分钟的衬层剥离速率的范围内，

相应的退绕剥离力维持在约 20 - 约 40 克/2 英寸的范围内。已经观察到，与丙烯酸型外部透明涂层相关的较低载体剥离力水平，即低于约 65 克/2 英寸，提供足够低的载体剥离性能从而允许使用者在宽范围的使用条件和载体剥离速率下容易地除去防粘衬层。

通过降低退绕剥离力响应，载体剥离力然后能够降低到如前面所提及的更理想的水平。用于本发明中的 PSA 优选是内部交联的压敏粘合剂，它降低剥离和粘性水平。在一个实施方案中，例如实施例 9 的内部交联的丙烯酸酯型共聚物乳液 PSA 获得足够低的退绕剥离水平，从而允许在前面所述的更理想的较低水平下产生载体防粘响应的无光泽防粘涂层的使用。比较软的非交联(或轻度交联)压敏粘合剂的使用将在使用过程中具有不希望有的边缘渗出特性；但是另外，它能够产生较高的剥离和粘性水平，不适宜地在向着载体剥离力的方向上提高退绕剥离力。

无光泽的防粘涂料组合物还能够控制载体剥离力水平。在实施例 7 和 9 的无光泽的防粘涂料制剂中，蜜胺交联剂可用于控制该载体剥离力水平。醇酸树脂和低分子量乙烯基类树脂的含量也能够控制到较低剥离力。这些组分的有用结合能够产生对于防粘衬层的所需的室温粘合性和当防粘衬层从干粉涂漆层表面上剥离时的剥离力响应。防粘涂料组合物还控制转移的无光泽表面的均匀性和光泽水平。

正如所提到的，PSA 相对于层压材料附着于其上的表面的粘性或剥离水平也加以控制。也就是说，处于其干燥形式的 PSA 必须具有从有聚硅氧烷涂层的防粘衬层上的低退绕剥离力而且必须具有足够水平的粘性以便适当地粘附于基材表面上和提供足够的再定位能力。

可用于本发明中的压敏粘合剂体现特征于较低的粘性和剥离力水平和较低的室温流动特性。此类粘合剂，如果它们太软，将不适宜地提高退绕力和不利地影响该漆膜的再定位。当丙烯酸系乳液 PSA 所具有的交联水平可以得到具有较高内聚强度的粘合材料，实现低粘性、剥离和流动特性的所需结合时，PSA 是特别有用的。其中交联水平能够适当地调节的有用的 PSA 的例子包括丙烯酸系乳液 PSA 如纯聚合物

(丙烯酸丁酯或丙烯酸 2-乙基己基酯或丙烯酸 2-乙基己基酯/丙烯酸丁酯)PSA 或类似的着色的聚合物和共聚物材料。

本发明的特别有用的 PSA 是内部交联的丙烯酸系乳液 PSA，如丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己基酯的非增粘的交联共聚物乳液。这一特殊的粘合剂含有交联剂，它控制交联水平并得到低粘性、剥离和流动的所需结合以及在有用的低涂敷量下较高的内聚强度。这一粘合剂可以从 Avery Dennison Corporation 作为产品 No. S-3506 获得，或以它的着色的形式作为产品 No. S-3526 获得。

其它多官能的丙烯酸型聚合物和共聚物材料可用于在它们的交联形式中得到类似的粘合性能。另外，本发明的其它合适压敏粘合剂能够包括高分子量丙烯酸系乳液粘合剂。此类高分子量粘合剂能够按照与交联的粘合剂类似的方式在足够高的内聚强度下得到低粘性、剥离和流动特性。外部交联剂也可用于在此类压敏粘合剂材料中提供所需的交联水平。

另一种有用的粘合剂是可从 Avery Dennison 作为产品 No. S-3000 商购的高分子量交联丙烯酸系乳液粘合剂(丙烯酸丁酯/丙烯酸 2-乙基己基酯)。

如前面所提到，用于本发明中的 PSA 能够部分地体现特征为这样的粘合剂，当从与有聚硅氧烷涂层的防粘衬层的接触中剥离时它产生低于载体剥离力的退绕剥离力。PSA 也部分地体现特征于它对基材例如无光漆、光泽漆、打底的干墙或不锈钢的粘合性水平。在一个实施方案中，该 PSA 配方能够加以控制以得到低水平的粘性(由在约 0.8 到约 2.4 lbs/in 范围内的环粘性值来表征)，其中粘合剂被测量对不锈钢的粘合性并在 15 gsm 的标准涂敷量下被层压到 2 密耳 PET 面材上。

在另一个实施方案中，该 PSA 配方能够加以控制以得到低水平的 90° 剥离力粘合性，体现特征为：对于 2 密耳 PET 在 0.80 - 1.5 lbs/in 范围内的与不锈钢的 15 分钟剥离粘合性，或 0.05 - 0.30 lbs/in 的与无光漆层的表面的 15 分钟剥离粘合性，或 0.20 - 0.40 lbs/in 的与光泽漆层的表面的 15 分钟剥离粘合性，其中粘合剂层压至有防粘衬层载

体的干粉涂漆转移膜上。

在另一个实施方案中，该 PSA 能够进行调节以得到低的剥离力，体现特征于在 24 小时的 90° 剥离粘合性值是如下：干墙—0.30 至 0.50 lbs/in；无光漆—0.40 至 0.65 lbs/in；和光泽漆—0.60 至 0.90 lbs/in。

该 PSA 也体现特征于在室温下它的理想的低流动性能。此类特性能够通过它的 WPI(可塑性)值来衡量，它在一个实施方案中具有约 3.2 到约 3.8 mm 的 WPI 值。

所需的 PSA 还具有足够水平的内聚强度，使得在没有高水平的粘性的情况下粘合剂永久地将漆膜粘结在墙壁上。交联水平能够影响到该内聚强度，和在一个实施方案中，内聚强度通过大于 1,000 分钟的剪切值来测量(500 g 1/4 平方英寸，20 分钟停留，直接涂敷在 2 密耳 PET 上的 14-16 gsm 涂敷量，在 120°C 下干燥 5 分钟)。

实施例 1 和 2

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)防粘衬层在一侧上用对应于粘合剂防粘涂层的聚硅氧烷防粘涂料涂敷。有防粘涂层的衬层的厚度是 0.92 密耳，也已知为 Mitsubishi 92 gauge SLK。

无光泽的防粘涂料使用凹版印刷在 6.5-7.75 gsm 的涂敷量下施涂于防粘衬层的另一侧上。无光泽的防粘涂料的配方是如下：26 重量份甲基异丁基酮，6 重量份异丙醇，34.8 重量份 Lankyd 13-1425(由 Akzo Resins 供应的产品，确定为丙烯酸系改性醇酸树脂)，2.6 重量份 Elvacite 2042(由 Lucite International 供应的产品，确定为聚甲基丙烯酸乙酯聚合物)，30 重量份 Microtalc MP 15-38(由 Barretts Minerals 供应的产品，确定为滑石增量颜料)，2.5 重量份 Cycat 4040(由 Cytec 供应的产品，确定为对甲苯磺酸)，和 8.7 重量份 Cymel 303(由 Cytec 供应的产品，确定为蜜胺树脂)。无光泽的防粘涂层通过使用在 149°C 温度下的强制热空气来干燥，这让树脂交联并将无光泽聚硅氧烷涂层粘结到聚酯载体上。该滑石粒子从干燥的无光泽的防粘涂层的表面凸出，形成微粗糙化表面。

使用凹版印刷以 2.7-2.9 gsm 的涂敷量将透明的透明涂层施涂于无光泽的防粘涂层上并使用 120°C 温度的强制热空气来干燥。透明涂层的配方是如下：46.7%（重量）甲基乙基酮，31.3%（重量）甲苯，11%（重量）VYNS（Union Carbide 的产品，确定为含有 5-20%（重量）乙酸乙烯酯的氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物），和 11%（重量）Vitel 2200B（Bostic 的产品，确定为聚酯共聚物）。

下列涂料组合物用于在透明涂层上形成干粉涂漆层，一种用于实施例 1 和另一种用于实施例 2。实施例 1 的干粉涂漆层具有深棕色的色调，而实施例 2 的干粉涂漆层具有橙色柔和的色调。在下面的表中，全部数值是重量份。

组分	实施例 1	实施例 2
甲基乙基酮	66.7	66.7
甲苯	33.3	33.3
VYHH (Union Carbide 的产品，确定为氯乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物)	50.05	30.55
Edenol 9790 (Cognis 的产品，确定为聚酯增塑剂)	24.65	15.05
黄色颜料 42 (氧化铁)	17.8	2.3
桔黄色颜料 36 (单偶氮苯并咪唑啉)	2.5	0.38
Black 7 (炭黑)	0.1	0.02
White 6 (二氧化钛)	4.9	51.7

实施例 1 的颜料与粘结剂体积比是 10%，而对于实施例 2 该比率是 27%。使用逆辊式涂布机将以上漆配制剂施涂于透明涂层上并在 135 °C 的温度下干燥以去除溶剂。每一干粉涂漆层的干燥膜厚度是 0.7 密耳。

使用转移层压法以 14 - 20 gsm 的涂敷量将着色的压敏粘合剂施加于干粉涂漆层上，得到对应于压敏粘合剂层 120 的粘合剂层。该粘合剂是可从 Avery Dennison Corporation 以产品 No. S - 692N 商购的丙烯酸乙基己基酯型 PSA 和压敏粘合剂的配方是如下：70-90%（重

量)丙烯酸 2-乙基己基酯, 1-10% (重量)丙烯酸, 10-20% (重量)丙烯酸甲酯, 3.7% UCD 1106E(Rohm and Haas 的产品, 确定为二氧化钛分散体浓缩物), 和 0.3% (重量)的 UCD 1507E(Rohm and Haas 的产品, 确定为炭黑分散体浓缩物)。

实施例 3

重复用于实施例 1 和 2 的程序, 只是下面的液体漆组合物用于形成干粉涂漆层。在下面的表中, 全部数值是重量份。

组分	份
甲基乙基酮	29.6
甲苯	19.5
Vitel 2200 B	11.6
Vitel 2650 (Bostic 的产品, 确定为聚酯共聚物)	11.5
R-900 (DuPont 的产品, 确定为二氧化钛)	27.5
955-39230 (Gibraltar Chemical Works 的产品, 确定为遮蔽黑 (shading black))	0.2
99-34520 (Gibraltar Chemical Works 的产品, 确定为酞菁蓝 (phthalo blue) GS)	0.1
955-37470 (Gibraltar Chemical Works 的产品, 确定为咔唑紫)	tint(淡色)

上述漆组合物具有浅蓝色。干粉涂漆膜层的干燥膜厚度是 0.6-0.8 密耳。

实施例 4

PET 防粘衬层在一侧上用对应于粘合剂防粘涂层的聚硅氧烷防粘涂料涂敷。有防粘涂层的衬层的厚度是 0.92 密耳。

无光泽的防粘涂层使用凹版印刷在 4.4-4.6 gsm 的涂敷量下施涂于防粘衬层的另一侧上。无光泽的防粘涂料的配方是如下: 50.54 重量份甲基异丁基酮, 7.84 重量份异丙醇, 8.93 重量份 Lankyd 13-1425, 10.68 重量份 VAGH (Union Carbide 的产品, 确定为羟基改性聚氯乙

烯/聚乙酸乙烯酯共聚物), 22 重量份 Microtalc MP 15-38, 2 重量份 Cycat 4040, 和 6.8 重量份 Cymel 303。无光泽的防粘涂层使用 149 °C 温度的强制热空气干燥。

使用凹版印刷以 1.3-2 gsm 的涂敷量将透明的外部透明涂层的第一道涂层施涂于无光泽的防粘涂层上并使用 120°C 温度的强制热空气来干燥。干燥膜厚度是 0.05-0.1 密耳。这第一透明涂层的配方是如下：41.5% (重量) 甲基乙基酮, 41.5% (重量) 甲基异丁基酮, 和 17% (重量) Elvacite 2042 (Lucite International 的产品, 确定为聚甲基丙烯酸甲酯)。

使用凹版印刷以 1.0-1.5 gsm 的涂敷量将透明涂层的第二道涂层施涂于在第一透明层上并使用 120°C 温度的强制热空气来干燥。干燥膜厚度是 0.03-0.1 密耳。这第二透明膜层涂层的配方是如下：41.5% (重量) 甲基乙基酮, 41.5% (重量) 甲基异丁基酮, 和 17% (重量) VYHH (Union Carbide 的产品, 确定为含有 5-20% (重量) 乙酸乙烯酯的氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物)。

装饰性的印刷层是以 3.0-3.2 gsm 的涂敷量印刷于第二透明的透明涂层上并在 120°C 温度的热空气中干燥。这一装饰性的印刷层的漆组合物具有下列配方(全部数值是重量份)：

组分	份
甲基乙基酮	42.6
甲基异丁基酮	38.7
VYHH	15.86

DP 80110 (Gibraltar Chemical Works 的产品, 确定为含有 2.1 甲基乙基酮, 甲苯, 炭黑和丙烯酸系聚合物)

DP 36640 (Gibraltar Chemical Works 的产品, 确定为含有 0.22 甲基乙基酮, 甲苯, 噩吖啶酮红, 和丙烯酸系聚合物)

I8977 (Gibraltar Chemical Works 的产品, 确定为含有甲 0.10 甲基乙基酮, 甲苯, R. S. 酞菁蓝, 和丙烯酸系聚合物)

I8980 (Gibraltar Chemical Works 的产品, 确定为含有甲 0.38

基乙基酮，甲苯，异二氢吲哚酮黄和丙烯酸系聚合物)

附加的装饰性的印刷层是以 0.8 gsm 的涂敷量施涂于前一装饰性印刷层上并在 120℃ 温度的热空气中干燥。这一装饰性的印刷层的漆组合物具有下列配方(全部数值是重量份)：

组分	份
甲基乙基酮	42.85
甲基异丁基酮	39.1
VYHH	16.0
DP 80110	1.71
DP 36640	0.18
18977	0.18

下列漆组合物是以 30-32 gsm 的涂敷量施涂于两层干燥印刷涂层上并在 120℃ 温度的热空气中干燥，得到干粉漆。在下面的表中，全部数值是重量份。

组分	份
甲基乙基酮	34
甲苯	16.7
VYHH	18.3
Edenol 9790	9

AVI-0301-3 Orange (Gibraltar Chemical Works 的 8.9 产品，确定为含有甲基乙基酮，甲苯，联苯胺橙，VYHH 和 Edenol 9790)

AVI-0301-5 Magenta (Gibraltar Chemical Works 5.3 的产品，确定为含有甲基乙基酮，甲苯，Metal Azo Red，VYHH 和 Edenol 9790)

AVI-0301-6 Iron Red (Gibraltar Chemical Works 3.7 的产品，确定为含有甲基乙基酮，甲苯，氧化铁红，VYHH 和 Edenol 9790)

AVI-0301-1 TiO₂ White (Gibraltar Chemical Works 3.52

的产品，确定为含有甲基乙基酮，甲苯，二氧化钛，VYHH 和 Edenol 9790)

AVI-0301-2 Carbon Black (Gibraltar Chemical 0.03 Works 的产品，确定为含有甲基乙基酮，甲苯，炭黑，VYHH 和 Edenol 9790)

使用转移层压法以 17 gsm 的涂敷量将着色的压敏粘合剂施涂在干粉涂漆层上，得到对应于压敏粘合剂层的粘合剂层。压敏粘合剂的配方是如下：96% (重量) 的含有丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己基酯的交联共聚物的非增粘的丙烯酸系乳液，3.7% (重量) UCD 1106E，和 0.3% (重量) UCD 1507E。

实施例 5

PET 防粘衬层在一侧上用聚硅氧烷防粘涂料涂敷。有防粘涂层的衬层的厚度是 0.92 密耳。

无光泽的防粘涂层使用凹版印刷在 4.4-4.6 gsm 的涂敷量下施涂于防粘衬层的另一侧上。无光泽的防粘涂层使用 149°C 温度的强制热空气干燥。无光泽的防粘涂层的配方是如下(全部数是重量份)：

组分	份
甲基异丁基酮	52.54
Elvacite 4402 (Lucite International 的产品，确定为甲基丙烯酸羟乙酯改性丙烯酸系树脂)	20.98
VYNS	1.35
Microtalc 15-38	22.85
Byk 451 (由 Byk Chemie 供应的产品，确定为封闭的酸催化剂)	2.2
Cymel 303	6.38

使用逆辊式涂布机以 13 gsm 的涂敷量将透明的透明涂层施涂于无光泽的防粘涂层上并使用 120°C 温度的强制热空气来干燥。干燥膜厚度是 0.4 密耳。透明的透明涂层的配方是如下(全部数是重量份)：

组分	份
Rucothane CO-A-5002L (Ruco Chemical 的产品, 确定为聚酯尿烷)	62.5
甲苯	18.75
异丙醇	18.75

装饰性的印刷层是以 1 gsm 的涂敷量印刷于以上指明的透明膜层上并在 120°C 温度的热空气中干燥。这一装饰性层使用的漆组合物具有下列配方(全部数值是重量份):

组分	份
甲基乙基酮	25.67
甲基异丁基酮	22.0
VYHH	9.17
I8980	3.5
DP 37251 (Gibraltar Chemical Works 的产品, 确定为含有苝红, 甲基乙基酮, 甲苯, 和丙烯酸系聚合物)	0.99
DP80110	1.0
DP39600 (Gibraltar Chemical Works 的产品, 确定为含有 TiO ₂ , 甲基乙基酮, 甲苯, 和丙烯酸系聚合物)	37.47
I8977	0.20

下列漆组合物是以 66 gsm 的涂敷量施涂于装饰性印刷层上并在 138°C 温度的热空气中干燥, 形成干粉涂漆层。在下面的表中, 全部数值是重量份:

组分	份
甲基异丁基酮	24.11
甲苯	20.65
VYHH	11.54
R-900	38.4
Acryloid B-72 (Rohm and Haas 的产品, 确定为	3.86

丙烯酸系树脂)

I8980	2.6
DP37251	0.21
DP80110	0.40

使用转移层压法以 15-20 gsm 的涂敷量将压敏粘合剂施涂在干粉涂漆层上，得到粘合剂层。该压敏粘合剂是非增粘的丙烯酸系乳液。压敏粘合剂的配方是如下：70-90% (重量) 丙烯酸 2-乙基己基酯, 1-10% (重量) 丙烯酸，和 10-20% (重量) 丙烯酸甲酯。

实施例 6

PET 防粘衬层在一侧上用聚硅氧烷防粘涂料涂敷。有防粘涂层的衬层的厚度是 0.92 密耳。

使用凹版印刷法将无光泽的防粘涂料施涂于防粘衬层的另一侧上。防粘涂层使用 148.9℃ 温度的强制热空气干燥。无光泽的防粘涂料是以 4.0-5.0 gsm 的涂敷量进行施涂。无光泽的防粘涂层的配方是如下(全部数是重量份)：

组分	份
甲基异丁基酮	42.03
异丙醇	8.51
Microtalc 15-38	23.87
Cymel 303	7.36
Cycat 4040	1.8
VROH (由 Union Carbide 供应的产品，确定为带 有 OH 官能团的氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物)	16.43

使用 2 密耳 byrd 刮棒以 30 gsm 的涂敷量将透明的透明涂层施涂于无光泽的防粘涂层上并使用 126.7℃ 温度的热空气来干燥。透明膜层的配方是如下(全部数是重量份)：

组分	份
水	7.98
N-甲基吡咯烷酮	4.79

Texanol (Eastman Chemicals 的产品, 确定为酯醇) 4.79

BYK 333 (Byk Chemie 的产品, 确定为润湿剂) 0.4

Vycar 351 (Noveon 的产品, 确定为聚氯乙烯共聚物乳液) 79.81

Antifoam PD-218 (Magrabar Chemical 的产品, 确定为消泡剂) 0.32

Rheolate 350 (Rheox, Inc. 的产品, 确定为增稠剂) 1.92

下列漆组合物是以 96 gsm 的涂敷量施涂于透明的透明涂膜上并在 126.7°C 温度的热空气中干燥, 形成干粉涂漆膜层。在下面的表中, 全部数值是重量份:

组分	份
水	18.28
Surfynol CT-324 (Air Products 的产品, 为表面活性剂)	0.98
R-900	32.88
Vycar 460X45 (Noveon 的产品, 确定为氯乙烯/丙烯酸系共聚物)	34.72
Vycar 460X46 (Noveon 的产品, 确定为氯乙烯/丙烯酸系共聚物)	11.57
Antifoam PD-218	0.19
Byk 333	0.23
Rheolate 350	1.2

使用转移层压法以 17 gsm 的涂敷量将压敏粘合剂层施涂在干粉涂漆层上, 得到对应于压敏粘合剂层的粘合剂层。压敏粘合剂的配方是如下: 96% (重量) 的含有丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己基酯的交联共聚物的非增粘乳液, 3.7% (重量) UCD 1106E, 和 0.3% (重量) UCD 1507E。

实施例 7

PET 防粘衬层在一侧上涂敷了聚硅氧烷防粘涂层。有防粘涂层的衬层的厚度是 0.92 密耳。

无光泽的防粘涂层使用凹版印刷在 4.4-4.6 gsm 的涂敷量下施涂于防粘衬层的另一侧上。无光泽的防粘涂料的配方是如下：50.54 重量份甲基异丁基酮，7.84 重量份异丙醇，8.93 重量份 Lankyd 13-1425，10.68 重量份 VAGH (Union Carbide 的产品，确定为羟基改性聚氯乙烯/聚乙酸乙烯酯共聚物)，22 重量份 Microtalc MP 15-38，2 重量份 Cycat 4040，和 6.8 重量份 Cymel 303。无光泽的防粘涂层使用 149 °C 温度的强制热空气干燥。

使用凹版印刷以 12-16 gsm 的涂敷量将透明的透明涂层施涂于无光泽的防粘涂层上并使用 165°C 温度的强制热空气来干燥。干燥膜厚度是 0.35-0.5 密耳。透明膜层的配方是如下(全部数是重量份)：

组分	份
环己酮	69.3
Elvacite 2042	10.5
Solsperse 17000 (Avecia 的产品，确定为润湿剂)	0.1
Tinuvin 234 (Ciba 的产品，确定为光稳定剂)	0.6
Kynar 301F (Atofina 的产品，确定为聚氟乙烯均聚物)	27.0
N-甲基-2-吡咯烷酮	2.5

装饰性的印刷层是以 0.3-1.2 gsm 的涂敷量印刷于透明涂层上并在 105°C 温度的热空气中干燥。这一装饰性层使用的漆组合物具有下列配方(全部数值是重量份)：

组分	份
甲基乙基酮	36.0
甲基丙基酮	35.1
Kynar 7201 (SL) (Atofina 的产品，确定为聚氟乙烯共聚物)	10.2
Elvacite 2010 (Lucite International 的产品，确定为聚甲基丙烯酸甲酯)	3.4
Tinuvin 234	0.27
DP35740 (Gibraltar Chemical Works 的产品，确定为	0.10

米色混合金属氧化物颜料浓缩物)

DP35820 (Gibraltar Chemical Works 的产品, 确定为 11.7

棕色混合金属氧化物颜料浓缩物)

DP39040 (Gibraltar Chemical Works 的产品, 确定为 3.3

黑色混合金属氧化物颜料浓缩物)

附加的装饰性印刷层是以 0.3-1.2 gsm 的涂敷量印刷于先前印刷的装饰性层上并在 105°C 温度的热空气中干燥。这一装饰性的印刷层使用的漆组合物具有下列配方(全部数值是重量份)：

组分	份
甲基乙基酮	34.0
甲基丙基酮	33.0
Kynar 7201 (SL)	9.6
Elvacite 2010	3.2
Tinuvin 234	0.25
DP35740	14.4
DP35820	5.0
DP39040	3.2

下列漆组合物是以 6-10 gsm 的涂敷量施涂于装饰性印刷层上并在 105°C 温度的热空气中干燥, 得到对应于干粉涂漆膜层 110 的干粉涂漆膜层。在下面的表中, 全部数值是重量份。

组分	份
甲基乙基酮	27.6
甲基丙基酮	26.3
Kynar 7201 (SL)	7.4
Elvacite 2010	2.5
Tinuvin 234	0.2
DP35740	4.1
DP35820	7.8
DP39040	0.6

DP39600 (Gibraltar Chemical Works 的产品, 23.6
确定为白色二氧化钛颜料浓缩物)

使用转移层压法以 17 gsm 的涂敷量将着色的压敏粘合剂施涂在干粉涂漆层上, 得到对应于压敏粘合剂层 120 的粘合剂层。压敏粘合剂的配方是如下: 96% (重量) 的含有丙烯酸丁酯和丙烯酸乙基己基酯的交联共聚物的非增粘丙烯酸系乳液, 3.7% (重量) UCD 1106E, 和 0.3% (重量) UCD 1507E。

实施例 8

PET 防粘衬层在一侧上用对应于粘合剂防粘涂层的聚硅氧烷防粘涂料涂敷。有防粘涂层的衬层的厚度是 0.92 密耳。

无光泽的防粘涂层使用凹版印刷在 4.4-4.6 gsm 的涂敷量下施涂于防粘衬层的另一侧上。无光泽的防粘涂料的配方是如下: 50.54 重量份甲基异丁基酮, 7.84 重量份异丙醇, 8.93 重量份 Lankyd 13-1425, 10.68 重量份 VAGH (Union Carbide 的产品, 确定为羟基改性聚氯乙烯/聚乙酸乙烯酯共聚物), 22 重量份 Microtalc MP 15-38, 2 重量份 Cycat 4040, 和 6.8 重量份 Cymel 303。无光泽的防粘涂层使用 149 °C 温度的强制热空气干燥。

装饰性的印刷层是以 0.3-1.2 gsm 的涂敷量印刷于无光泽的防粘涂层上并在 105°C 温度的热空气中干燥。这一装饰性层使用的漆组合物具有下列配方(全部数值是重量份):

组分	份
甲基乙基酮	36.0
甲基丙基酮	35.1
Kynar 7201 (SL) (Atofina 的产品, 确定为聚氟 10.2 乙烯共聚物)	10.2
Elvacite 2010 (Lucite International 的产品, 3.4 确定为聚甲基丙烯酸甲酯)	3.4
Tinuvin 234	0.27
DP35740 (Gibraltar Chemical Works 的产品, 0.10	0.10

确定为米色混合金属氧化物颜料浓缩物)

DP35820 (Gibraltar Chemical Works 的产品, 11.7

确定为棕色混合金属氧化物颜料浓缩物)

DP39040 (Gibraltar Chemical Works 的产品, 3.3

确定为黑色混合金属氧化物颜料浓缩物)

附加的装饰性印刷层是以 0.3-1.2 gsm 的涂敷量印刷于先前印刷的装饰性层上并在 105°C 温度的热空气中干燥。这一装饰性的印刷层使用的漆组合物具有下列配方(全部数值是重量份):

组分	份
甲基乙基酮	34.0
甲基丙基酮	33.0
Kynar 7201 (SL)	9.6
Elvacite 2010	3.2
Tinuvin 234	0.25
DP35740	14.4
DP35820	5.0
	3.2

使用轮转凹版印刷术将下列漆组合物以 5-16 gsm 的涂敷量施涂于装饰性印刷层上并在 105°C 温度的热空气中干燥, 形成干粉涂漆层。在下面的表中, 全部数值是重量份。

组分	份
甲苯	19.0
甲基乙基酮	23.6
VYHH	5.8
Edenol 9790	2.9
DV39600 (Gibraltar Chemical 的产品, 确定为 氧化铁红颜料分散体)	48.6
DV39420 (Gibraltar Chemical 的产品, 确定为 炭黑颜料分散体)	0.07

DV36500 (Gibraltar Chemical 的产品, 确定为 0.03
颜料红 178 颜料分散体)

DV34130 (Gibraltar Chemical 的产品, 确定为 0.10
酞菁蓝 RS 颜料分散体)

使用辊涂法将下列涂料组合物以 20-30 gsm 的涂敷量施涂于干粉
涂漆层上并在 105℃ 温度的热空气中干燥, 形成载体或增强层。在下
面的表中, 全部数值是重量份:

组分	份
甲苯	14.1
甲基乙基酮	21.1
VYHH	13.2
Edenol 9790	6.6
DV39600	44.96
DV39420	0.04

使用转移层压法以 17 gsm 的涂敷量将着色的压敏粘合剂施涂在对
应于载体层 180 的涂层上, 得到对应于压敏粘合剂层 120 的粘合剂层。
压敏粘合剂的配方是如下: 96% (重量) 的含有丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-
乙基己基酯的交联共聚物的非增粘丙烯酸系乳液, 3.7% (重量) UCD
1106E, 和 0.3% (重量) UCD 1507E。

实施例 9

图 10 举例说明了本发明的一个实施方案, 其中装饰性层压材料
89 包括依次涂敷在防粘衬层 30 上的干粉涂漆层, 该防粘衬层 30 包括
在一侧上的无光泽的防粘涂层 32 和在与干粉涂漆层相对的一侧上的
粘合剂剥离层 34。干粉涂漆层包括外部透明涂层 44, 一种或多种装
饰性的印刷涂层 48, 和着色层 22。阻隔层 60 粘结于着色层上和粘结
涂层 90 粘结到阻隔涂层和 PSA 层 28 上。

PET 衬层在一侧上用对应于粘合剂防粘涂层的聚硅氧烷防粘涂料
涂敷。有聚硅氧烷涂层的衬层的厚度是 0.92 密耳, 并包括 Mitsubishi
92 gauge SLK。

无光泽的防粘涂层使用凹版印刷在 4.5 到 5.5 gsm 的涂敷量下施涂于防粘衬层的另一侧上。无光泽的防粘涂层的配方是如下(全部数值是重量份)：

组分	份
甲基异丁基酮(MiBK)	53.47
异丙醇	6.49
Lankyd 13-1245 (Akzo Chemical 的产品, 确定为丙烯酸系改性醇酸树脂)	7.21
VAGH	8.72
EFKA 5055 (羧酸酯分散剂)	1.10
Microtalc MP 15-38	23.02
Cymel 303 (Cytec 蜜胺树脂)	7.45
Byk 451 (Byk Chemie, 封闭的酸催化剂)	3.50

在制备该防粘涂料时, 基体材料(VAGH, 醇酸树脂和滑石)在 100 份配方中配混。Cymel 303 和 Byk 451 随后进行掺混, 在该材料输送到涂敷器之后, 将两种溶液掺混在一起。无光泽的防粘涂层使用 149 °C 温度的增压空气干燥。

无光泽的防粘涂层包括作为它的交联树脂的蜜胺(六甲氧基甲基)树脂 Cymel 303。羟基改性聚氯乙烯/聚乙酸乙烯酯共聚物(VAGH)包括主要的官能化树脂和该丙烯酸系改性醇酸树脂包括次要官能化树脂。主要的交联树脂控制交联并粘结于聚酯载体膜上。次要官能化树脂改进干粉涂漆层(外涂层)从无光泽的防粘涂层上的剥离。封闭的酸催化剂促进交联过程而填料粒子(滑石)控制干燥无光泽的防粘涂层的微观粗糙度。

使用凹版印刷以 2.6 - 3.0 gsm 的涂敷量将透明的透明涂层施涂于无光泽的防粘涂层上并使用 165°C 温度的强制热空气来干燥。干燥膜厚度是 0.09-0.10 密耳。该透明涂层基本上由热塑性丙烯酸系树脂材料(优选聚甲基丙烯酸甲酯)组成。透明外涂层的配方是如下(全部数值是重量份)：

组分	份
MEK	40
MiBK	41
Elvacite 2042	19

按照前面所述的程序，接着将具有与在前面实施例中所述的那些类似的印刷油墨配方的一种或多种装饰性印刷涂料印刷在透明的外涂层上。

下列漆涂料组合物包括具有环氧稳定剂的增塑的乙烯基型着色的底涂料。使用辊涂法将粘结涂料以 33.0-36.0 gsm 的涂敷量施涂于装饰性印刷层上并在 105°C 温度的热空气中干燥，形成着色涂层。干燥膜厚度是 0.65 - 0.73 密耳。在下面的表中，全部数值是重量份：

组分	份
NiPar 820 (Angus Chemical 的产品，确定为 80% 硝基丙烷和 20% 硝基乙烷的掺混物)	15.98
二甲苯	23.95
环己酮	7.71
VYHH	12.76
Edenol 9790	6.38
Stanclere T-883 (Adchross Chemical 的产品，确定为 锡热稳定剂)	0.06
EPON 828 (Shell 的环氧树脂产品)	0.26
DV 39600 (Gibraltar TiO ₂ 白色颜料分散体)	32.12
DV 396420 (Gibraltar 炭黑颜料分散体)	0.23
DV 36500 (Gibraltar 红颜料分散体)	0.16
DV34130 (Gibraltar 酞菁蓝颜料分散体)	0.39

下列阻隔涂层以 1.5 - 2.0 gsm 的涂敷量涂敷在干燥着色涂层上。
全部数值是重量份：

组分	份
Adcoat 61WG178 (Rohm and Haas 的产品，确定	45

为丙烯酸系聚合物)

异丙醇	52
Cymel 303 (Cytec 蜜胺树脂)	2. 4
Cycat 4040 (Cytec 对甲苯磺酸)	0. 2

阻隔层包括由凹版印刷法施涂的交联的丙烯酸系树脂材料，然后使用 149 °C 温度的增压空气加以干燥。 阻隔层的干燥膜厚度是 0.05-0.07 密耳。

正如前面所提到的，阻隔层提供了抑制或防止可引起变色的颜料迁移到层压材料的颜色形成层中的措施。

下列粘结涂料被涂敷在干燥的阻隔层上。全部数值是重量份：

组分	份
MEK	25. 24
MiBK	25. 59
VYHH	8. 98
Edenol 9790 增塑剂	4. 49
Stanclere T-883	0. 04
EPON 828	0. 18
DV 39600	35. 03
DV 39420	0. 45

该粘结涂层是以 2.8 - 3.3 gsm 的涂敷量和以约 0.05 - 0.06 密耳的干膜厚度进行施涂。粘结涂层增强了在阻隔层和压敏粘合剂层之间的粘合性。该粘结涂层是着色涂层的变型。在本体系中，阻隔层粘附于着色涂层和 PSA 很好地粘附于类似的着色涂层；因此该粘结层为了它在着色涂层和 PSA 之间提供良好粘合性的能力来进行选择。粘结涂层的颜料组分将粘结剂硬化到有用的水平。

本实施例的装饰性层压材料的干燥膜厚度是在 1.30-1.60 密耳的优选范围内。在所述实施例中，合计的外涂层、着色涂层、阻隔涂层、粘结涂层和 PSA 的干燥膜厚度是 1.35 到 1.51 密耳。

着色的压敏粘合剂层然后以 13-16 gsm 的涂敷量施涂于载体上。

PSA 的干燥膜厚度是约 0.45 到 0.55 密耳。该 PSA 然后由转移层压法施加于粘结涂层之上。该 PSA 可以从 Avery Dennison Corporation 以产品 No. S-3526 商购和 PSA 的配方是如下(数值是重量份)：

组分	份
S-3506 (Avery Dennison 的产品, 功能聚合物, 确定为丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己基酯的交联共聚物乳液)	96.0
UCD110GE (Rohm and Haas 的白色 TiO ₂ 颜料分散体)	3.7
UCD 1507E (Rohm and Haas 的炭黑颜料分散体)	0.3

实施例 10

在 Byk - Mallinckrodt 光泽计上对于这里所述的各种漆膜进行光泽测量, 得到下列光泽读数:

(1) 防粘涂料-- 按 14.5 : 1 比率的 Elvacite 2899/VYNS, 具有 1.0-1.1 : 1 的滑石比有 Cymel 303 的聚合物的微滑石 (microtalc) 标准范围

外涂层-- 无

着色涂层-- Rohm and Haas Acryloid B72/VYHH, 按照 1 : 3 的比率

在 60°下的光泽 -- 3.4

在 85°下的光泽 -- 8.8

(2) 防粘涂料-- 按 14.5 : 1 比率的 Elvacite 2899/VYNS, 具有 1.0-1.1: 1 的滑石比有 Cymel 303 的聚合物的微滑石标准范围

外涂层-- Rucothane CO A 5002L 聚氨酯聚合物

着色涂层-- Rohm and Haas B72/VYHH, 按照 1 : 3 的比率

在 60°下的光泽 -- 4.9

在 85°下的光泽 -- 8.5

(3) 具有人造皮革涂饰层的膜:

防粘涂料-- 有 Cymel 303 的丙烯酸系改性醇酸树脂和 1.0-1.1 : 1 的滑石比聚合物的微滑石标准范围。

外涂层-- Elvacite 2042 和按 1 : 1 比率的 VYHH/Vitel 220B。

在 60°下的光泽 --2.2

在 85°下的光泽 --32.4

(4) 根据实施例 7 和 9 制备的具有防粘涂层和透明外涂层的膜得到在 85°下约 26 - 约 30 的光泽读数。

实施例 11

为了测量按照载体剥离力对退绕剥离力的“力差异”，以两英寸宽 × 12 英寸长的带材生产样品来模拟一卷该装饰性膜的退绕。需要试验的结构包括了具有透明外涂层、着色的着色层、PSA 层(让膜的 PSA 侧暴露)以及包括 PET 膜的防粘衬层的图 3 实施方案，防粘衬层具有与外涂层接触的无光泽的防粘涂层和在防粘衬层的相对侧上的暴露的聚硅氧烷防粘涂层。在其它试验中，该结构类似于在图 10 中所示的结构，其中相同的结构包括阻隔层和粘结涂层。

一个对比试验使用试验样品，其中透明外涂层、着色涂层和 PSA 层的组成一般与实施例 7 和 9 中所述相同，它包括 Avery Dennison S-3506 PSA 层(Avery S-3526 粘合剂的无颜料形式)。在其它试样中，与实施例 1 类似的着色涂层和外涂层配配方与 Avery S-3506 PSA 层相结合使用。在再一些试样中，结构包括实施例 1 的外涂层和着色涂层配方连同确定为 S-692N 粘合剂的不同 Avery Dennison PSA。

试验包括将无光泽的防粘层从干粉涂料层上剥离和将防粘衬层的聚硅氧烷侧从样品的 PSA 部分上剥离。该试验是在室温下进行的。在一个试验中，将单独的胶带附着于试样的各个侧上以测试当各胶带在相反的方向上延伸时在每一界面上的剥离力，各自以相对于样品的 90° 角度。试验是在具有可调节的剥离速率的可移动的滑板(sled)上进行，在一个实施方案中，该速率是从低至 12 英寸/分的速度到高达 1200 英寸/分的速度以一定增量发生变化。在渐进的速度间隔下测量剥离力并在对比性的力对剥离速率分布图上描绘。

试验结果表明，载体剥离力在整个的剥离速率的宽范围内是合理地均匀的，而在低速度下退绕剥离力倾向于低于载体剥离力，但是在较高速度下它们接近和最终超过了载体剥离力。由试验得到的每一分

布图体现特征于交叉 (cross-over) 剥离速率，在此处退绕剥离力达到和超过载体剥离力。一般而言，产生最佳退绕响应的自卷绕卷材在高达约 100 英寸/分的速率下保持了超过退绕剥离力的载体剥离力。试验结果表明，S-692N PSA 的退绕力比 S-3506 PSA 更快速地接近载体剥离力并且在比 S-3506 PSA 低得多的传播速率 (propagation rate) 下超过载体剥离力，该 S-3506 PSA 具有与 S-692N PSA 相比的更优异的退绕性能。这一优异的退绕性能体现特征于含有 S-3506 粘合剂的膜的自卷绕卷材在没有防粘衬层从干粉涂漆层上的过早剥离的情况下被退绕；然而含有 S-692N PSA 的膜的卷材经历了不可靠的剥离响应。

还观察到，该 S-3506 PSA 显示出更低的粘性水平并具有比 S-692N PSA 更少的冷流。这归因于具有内部交联结构的 S-3506 PSA，这产生了比 S-692N PSA 更低的粘性水平和更低的冷流，该 S-692N PSA 不是内部交联的和具有较高的粘性水平，以及较高的冷流。与产生更理想的 (较低的) 退绕剥离力水平的交联 PSA 相比，在 PSA 性能上的这一差异引起了非交联的 PSA 更强粘合于防粘衬层的聚硅氧烷侧上并将退绕剥离力提高到太高和产生不可靠的退绕响应的水平。

实施例 12

制备含有阻隔涂层的试验片并测试色移。试片包括与实施例 9 的着色层类似的蓝色层和与实施例 9 中所用的 PSA 类似的交联丙烯酸系 PSA 层 (Avery S-3506)。将试验膜贴合于有黄色 (汉撒黄 10G) 漆层的表面上和进行加速老化。测量这些试验膜由偶氮型着色成分从涂漆表面穿过 PSA 层到达试样的着色层的迁移作用所引起的变色 (色移)。通过使用含有增塑的乙烯基型漆层 (它含有分散的蓝色颜料) 的干粉涂漆着色层来制备试验片。将 S-3506 PSA 施加于该着色层。使用以 7.5 密耳湿涂层厚度施涂于 3 密耳聚酯上的 Behr 1300 深底料 (deep base) (5 盎司中等黄 (颜料) / 每加仑底料) 来制备有中等黄漆层的基材。漆涂层在室温下干燥最低三个小时，然后用 250°F 的增压空气干燥五分钟。

C. I. E. 试验程序用于测量在 60°C 下在试验片上的 $\Delta b'$ 变色。

下表显示了六种独立的阻隔涂料，使用这些试验程序来评价它们

的色移。试样 1 是交联的低分子量丙烯酸系阻隔涂料；试样 2 和 3 是含有用于减少颜色传递的填料或添加剂材料的热塑性低分子量丙烯酸系阻隔涂料；试样 4 和 5 是包括该填料或添加剂材料，而且包括 PVP 作为粘合促进剂的热塑性低分子量丙烯酸系阻隔层；和试样 6 是没有任何添加剂、填料或粘合促进剂的高分子量热塑性丙烯酸系阻隔涂料。在各试样中包含的原料是以重量份给出。

阻隔涂层 原料	试样					
	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Adcoat 61WG178 丙烯酸系	45.0	54.2	61.5	46.5	44.7	
Degussa Alum. Ox.		2.5	0.9	2.1	0.7	
Halox Xtain A		2.5	0.9	2.1	0.7	
IPOH	52.4	40.8	36.7	35.0	26.6	20.0
Cymel 303	2.4					
Cycat 4040	0.2					
PVP K80				14.3	27.3	
甲苯						70.7
Elvacite 2041 丙烯酸系						9.3

试样 #1 至 #6 的下列试验结果显示了由直接涂敷法和由转移-层压法施涂的 PSA 的色移数据。

原料	试样					
	#1	#2	#3	#4	#5	#6
涂数量(gsm)	1.6	4.9	4.7	2.6	2.4	0.8
直接粘合	良好	良好	良好	良好	良好	良好
变色, 60°C(Δb)	0.38/1170 hrs		0.37/552hrs		0.35/1002hrs	0.4/1002hrs
转移-层压粘合	差	差	差	良好	良好	良好
变色, 60°C(Δb)	0.47/162hrs	0.97/239hrs	0.61/330hrs	0.89/201hrs	0.39/376hrs	0.38/552hrs

使用有下列粘结涂层(重量份)的试样 #1 的交联丙烯酸系阻隔涂料进行类似试验：

粘结涂料	份
MEK	25.22
MiBK	25.59
Dow VYHH	8.98
Plastolein 9790	4.49
Stanclere T-883	0.04
Dow EPON 828	0.18
DV39600 (Gibraltar White)	35.30
DV29420 (Gibraltar Black Disp.)	0.45
MiBK	4.00

具有粘结涂层的产品在 60°C 下试验 401 小时。色移测量用的样品从整个卷材中取得。以 0.06 的标准偏差获得 0.24 Δ b° 色变的平均值。粘结涂层用于这一试验中，因为粘合剂由转移-层压法施涂，和该粘结涂层是提高在阻隔涂层和压敏粘合剂之间的粘合性所需要的。

进行相似的阻隔聚合物试验，其中对于不同的试样测量 C. I. E. Δ b° 色移，然后估测在 60°C 下经历 16 天所发生的色变。

阻隔聚合物	涂敷量 (gsm)	最终小时数	Proj. 16 天
(1) 热塑性丙烯酸系-R & H 61WG178	2.5	400	1.82
(2) 与(1)相同，	2.5	308	4.86
(3) 交联丙烯酸系-R & H 61WG178/15 phr Cymel 303/1 phr Cycat 4040	1.8	1337	0.25
(4) 与(3)相同，	1.6	497	0.37
(5) 与(3)相同	1.6	227	0.96
(6) 交联丙烯酸系-R & H 61WG178/10 phr Cymel 303/1 phr Cycat 4040	1.8	1337	0.30
(7) 交联丙烯酸系-R & H 61WG178/15 phr Cymel 303/1 phr Cycat 4040/5 phr TiO2 /9 phr A10x	1.6	487	0.22
(8) 热塑性丙烯酸系-R & H 61WG178/15 phr A10x/15 phr Xtain	2.0	427	0.12

这些试验的一般观察结果是，低分子量丙烯酸系阻隔层的交联获

得了在可接受范围内的良好色移改进。二氧化钛，氧化铝和类似的金属化合物和氧化物和盐的添加进一步改进热塑性的和交联的聚合物阻隔层两者的阻隔性能。

本发明已经针对用作室内建筑应用的墙壁膜的多层次压材料进行了描述，但是该层压材料同样可用于其它应用中。这些包括外部建筑应用如侧线板和壁面；户外装饰性的制品和标牌；汽车内部装饰性的和功能性应用如仪表板和面板；和汽车外部应用，包括汽车车身部件、装璜部件和嵌板。

图 1

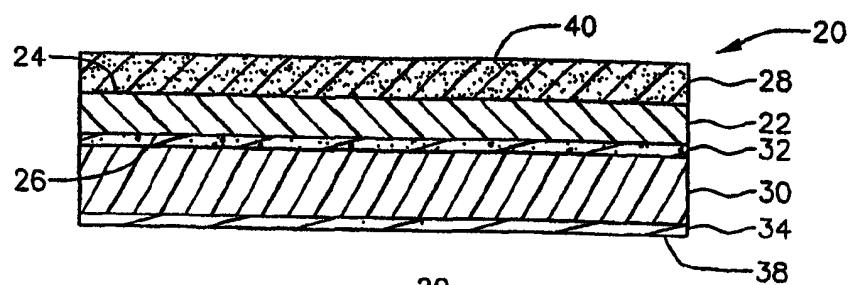


图 2

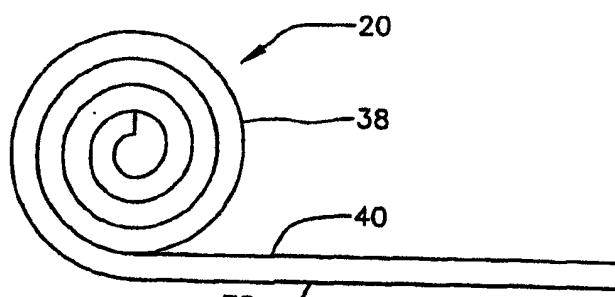


图 3

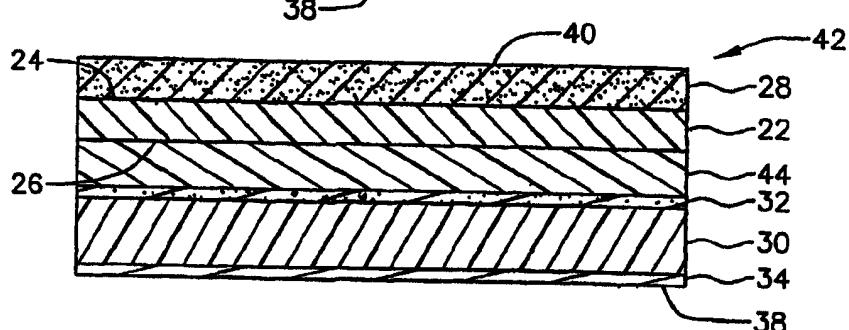


图 4

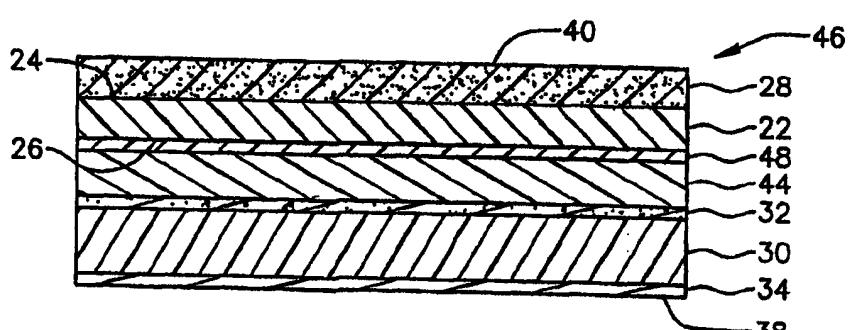


图 5

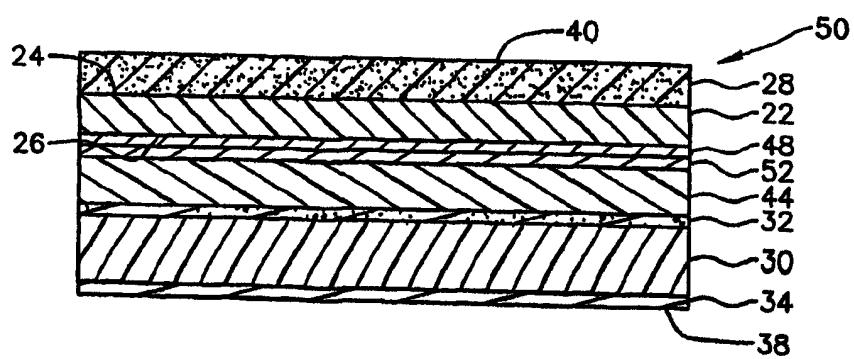


图 6

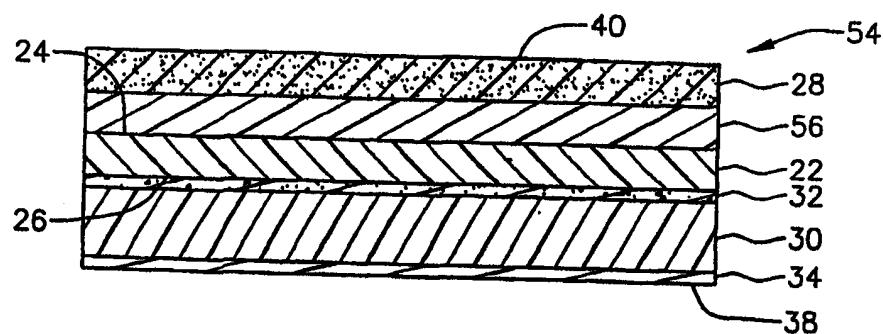


图 7

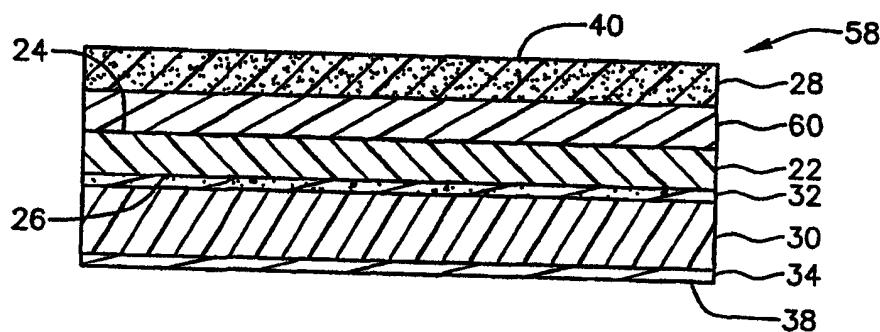


图 10

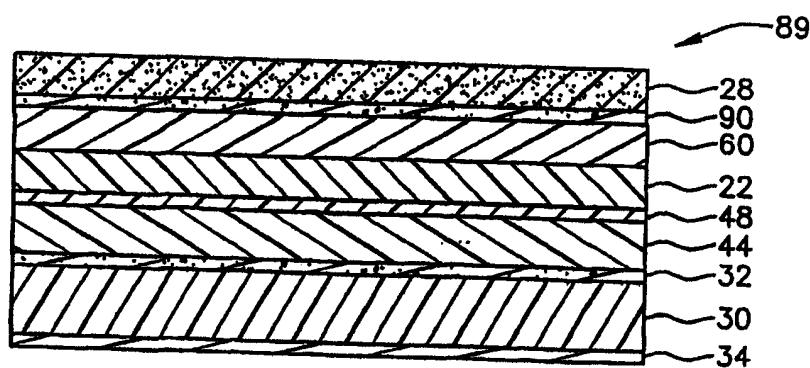


图 8

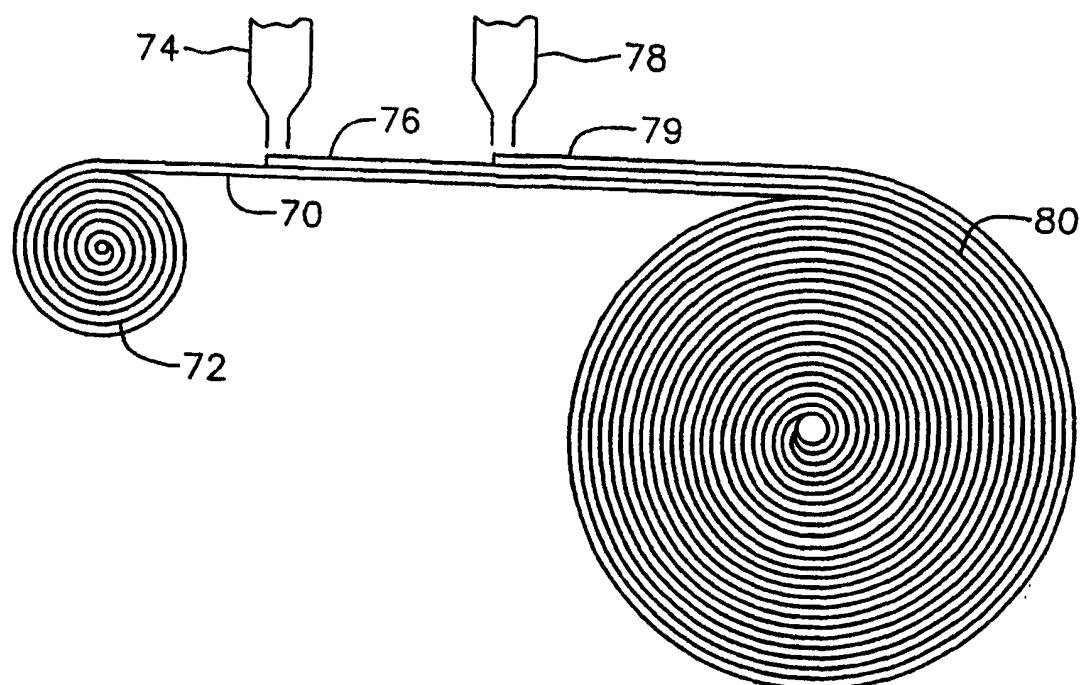


图 9

