



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I877200 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：109128306

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 19 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/08 (2006.01)****B32B27/34 (2006.01)****C08J7/04 (2020.01)**

(30)優先權：2019/08/20 美國

62/889,427

(71)申請人：美商 3 M 新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國

(72)發明人：比爾伯瑞 大衛 B BILBREY, DAVID B. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201244935A

TW 201522036A

US 2002/0192465A1

WO 2014/037647A1

審查人員：林益新

申請專利範圍項數：26 項 圖式數：3 共 30 頁

(54)名稱

包括混合式溶劑障壁及底漆層的膜

(57)摘要

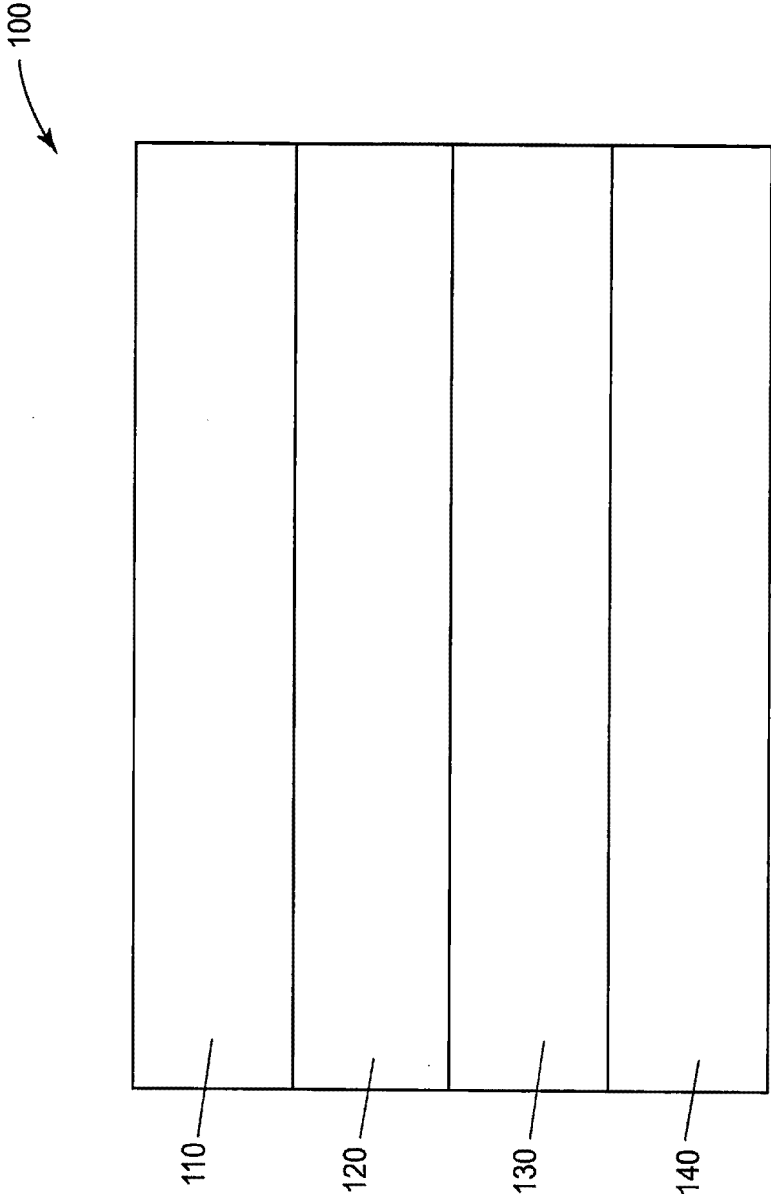
描述可適形、可拉伸的可印刷膜。具體而言，描述包括膜基材、壓敏性黏著劑、及混合式溶劑障壁/底漆層的膜，該混合式溶劑障壁/底漆層包括不混溶的兩種共聚醯胺之摻合物。此類混合式溶劑障壁及底漆層可有效地作為溶劑障壁及底漆層兩者。

Conformable, stretchable, printable films are described. In particular, films that include a film substrate, a pressure sensitive adhesive, and a hybrid solvent barrier/primer layer including a blend of two copolyamides that are not miscible are described. Such hybrid solvent barrier and primer layers may be effective as both a solvent barrier and a primer layer.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 100:膜
- 110:膜基材
- 120:混合式溶劑障壁及底漆層
- 130:黏著劑層
- 140:襯墊



【圖 1】

公告本

發明摘要

【發明名稱】 包括混合式溶劑障壁及底漆層的膜

FILM INCLUDING HYBRID SOLVENT BARRIER
AND PRIMER LAYER

【中文】

描述可適形、可拉伸的可印刷膜。具體而言，描述包括膜基材、壓敏性黏著劑、及混合式溶劑障壁/底漆層的膜，該混合式溶劑障壁/底漆層包括不混溶的兩種共聚醯胺之摻合物。此類混合式溶劑障壁及底漆層可有效地作為溶劑障壁及底漆層兩者。

【英文】

Conformable, stretchable, printable films are described. In particular, films that include a film substrate, a pressure sensitive adhesive, and a hybrid solvent barrier/primer layer including a blend of two copolyamides that are not miscible are described. Such hybrid solvent barrier and primer layers may be effective as both a solvent barrier and a primer layer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1

【本代表圖之符號簡單說明】：

100:膜

110:膜基材

120:混合式溶劑障壁及底漆層

130:黏著劑層

140:襯墊

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 包括混合式溶劑障壁及底漆層的膜

FILM INCLUDING HYBRID SOLVENT BARRIER
AND PRIMER LAYER

【技術領域】

【先前技術】

【0001】 某些膜一旦黏附在表面上係用以展示圖形及其他視覺資訊。這些膜可部分地藉由在此膜的油墨接收表面上印刷油墨而產生。由於油墨通常係溶劑型(solvent-borne)，一些此等溶劑可滲透過膜的厚度，並進入黏著劑層中，產生非所欲的膠黏性及不佳的可移除性。某些壓敏性黏著劑對膜基材之黏附性可能不佳，在不具有對黏著劑及基材之各者具有足夠的黏著性之中間層的情況下，使得膜傾向於脫層。

【發明內容】

【0002】 在一態樣中，本說明書係關於一種可適形、可拉伸的可印刷膜。膜包括膜基材、壓敏性黏著劑、及混合式溶劑障壁/底漆層，膜基材具有用於接收油墨之第一主表面。混合式溶劑障壁/底漆層係設置在膜基材與壓敏性黏著劑之間，並接合至膜基材及壓敏性黏著劑兩者，且係設置於膜基材之與第一主表面相對的一側上。混合式溶劑障壁/底漆層包括不混溶的兩種共聚醯胺，且混合式溶劑障壁/底漆層包括一種在連續相中的共聚醯胺及一種在不連續相中的共聚醯胺。

【0003】 在另一態樣中，本說明書係關於一種提供具有混合式溶劑障壁/底漆層之可適形、可拉伸的油墨接收膜之方法。此方法包括提

供膜基材；將兩種不混溶的共聚醯胺之摻合物塗佈在膜基材之主表面上，以形成混合式溶劑障壁/底漆層，其中一種共聚醯胺係在連續相中且一種共聚醯胺係在不連續相中；及將壓敏性黏著劑層施加在混合式溶劑障壁/底漆層上。

【0004】 在又另一態樣中，本說明書係關於一種可適形、可拉伸的可印刷膜。此膜包括膜基材、壓敏性黏著劑、及混合式溶劑障壁/底漆堆疊，膜基材具有用於接收油墨之第一主表面。混合式溶劑障壁/底漆堆疊係設置在膜基材與壓敏性黏著劑之間，並接合至膜基材及壓敏性黏著劑兩者，且係設置於膜基材之與第一主表面相對的一側上。混合式溶劑障壁/底漆堆疊包括兩層，其中混合式溶劑障壁/底漆層中之各層包括不混溶的兩種共聚醯胺。混合式溶劑障壁/底漆層中之各層包括相同兩種共聚醯胺之不同摻合物。

【圖式簡單說明】

【0005】

〔圖 1〕係包括混合式溶劑障壁及底漆層的膜之一實施例的側視示意剖面圖。

〔圖 2〕係包括二層混合式溶劑障壁及底漆堆疊的膜之另一實施例的側視示意剖面圖。

〔圖 3〕係包括三層混合式溶劑障壁及底漆堆疊的膜之另一實施例的側視示意剖面圖。

【實施方式】

【0006】 圖形膜（包括用於在車輛、牆、及標誌上展示資訊的大型圖形）一般係以黏著劑膜提供，用於簡易暫時、半永久、或永久（無論是否可移除）定位在基材上。此類膜可係無色的（透明的），可係白色的，或可係任何其他合適的顏色。在許多情況下，可將膜設計成可印刷的（即，可固有地係油墨接收性或可包括油墨接收性塗層），使得影像或其他資訊可轉移至膜上。例如，品牌所有者可能想要在待黏附至卡車或貨車之膜上提供廣告、標幟、或其他資訊。

【0007】 油墨通常係藉由印刷施加。利用溶劑型油墨可廣泛進行大型印刷。存在水基乳膠油墨但不常用。雖然油墨一般僅施加至此膜的頂部表面，但用於最常見油墨系統中的溶劑滲透過層，且最終遷移至黏著劑層。溶劑遷移至黏著劑層中可改變黏著劑層之以其他方式經小心地微調的性質，可能使得應用及可移除性變得困難。在一些應用中，另一方向的污染物遷移（即，從黏著劑至油墨接收性基材）也可能是問題。

【0008】 為了解決此問題，某些膜係以多層系統為特徵。其中一層係設計作為溶劑障壁，且一或多層係用以使溶劑障壁層黏附至膜之其餘層，其係稱為底漆或底漆層。取決於所使用的基材及黏著劑系統，膜可在溶劑障壁層之兩側上使用底漆層。

【0009】 組合底漆層及溶劑障壁層的性質並不像摻合兩種具有這些性質的聚合物般簡單。可共加工性(co-processability)（例如，被共擠出或溶解於共同溶劑中的能力）對於以商業規模製造而言可能是必要的。此外，障壁性質一般僅在溶劑無法輕易穿透層中之任一點時係

有效的。若摻合物為溶劑提供行進通過此層的路徑，則其作為障壁可為無效的。此外，產生有效的溶劑障壁所需之摻合物的比例作為底漆層可變成無效的。最後，並非所有可同時為有效溶劑障壁及底漆層的摻合物皆適合用於可拉伸且可適形的膜系統，且當使用及施加時可能破裂、脫層、或變脆。

【0010】 令人驚訝的是，使用兩種不混溶於混合式溶劑障壁/底漆層中的共聚醯胺（其中一種共聚醯胺為連續相且一種共聚醯胺係不連續相）可同時提供有效的障壁性能及有效底漆性能。在一些實施例中，一種共聚醯胺包括三級醯胺官能基，且一種共聚醯胺不具有三級醯胺官能基。在一些實施例中，具有三級醯胺官能基之共聚醯胺係在不連續相中的共聚醯胺。在這些實施例中，不具有三級醯胺官能基之共聚醯胺係連續相。

【0011】 圖 1 係包括混合式溶劑障壁及底漆層的膜之一實施例的側視示意剖面圖。膜 **100** 包括膜基材 **110**、混合式溶劑障壁及底漆層 **120**、黏著劑層 **130**、及可選的襯墊 **140**。

【0012】 基材 **110** 可係任何合適的基材且可係任何所欲的形狀或大小。基材 **110** 可以經澆鑄、壓延、或擠出之膜基材形成。在一些實施例中，基材 **110** 可係、或可包括聚氯乙烯(PVC)。因為 PVC 良好的耐候性及室外耐久性，其常用於暴露於元件的圖形膜。在一些實施例中，基材 **110** 可係或包括其他聚合物或聚合物摻合物，諸如聚胺甲酸酯（包括熱塑性聚胺甲酸酯）、乙酸丁酸纖維素、聚醯胺、聚烯烴、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚乙烯丁醛、及氟聚

合物。基材 **110** 可係任何合適的厚度且實際上可取決於製造其之方法。例如，基材可具有 10 μm 、15 μm 、20 μm 、25 μm 、30 μm 、40 μm 、50 μm 、60 μm 、70 μm 、80 μm 、90 μm 、100 μm 、125 μm 、150 μm 、175 μm 、或 200 μm 的厚度，或在先前列出的任兩個值之間的範圍中。基材 **110** 可包括顏料或其他著色劑。在一些實施例中，基材 **110** 可包括碳黑或二氧化鈦（白色），雖然可針對所欲應用選擇任何顏料系統。在一些實施例中，基材 **110** 可係經底塗層或包括底漆層或其他處理以增加層間黏著性。

【0013】 混合式溶劑障壁/底漆層 **120** 係由任何合適材料形成，且可係任何合適的厚度。在一些實施例中，混合式溶劑障壁/底漆層可小於 10 μm 、可小於 8 μm 、可小於 6 μm 、可小於 4 μm 、可小於 3 μm 、可小於 2 μm 、可小於 1 μm 、或甚至可小於 0.5 μm 。在一些實施例中，混合式溶劑障壁/底漆層之薄度在厚度方面僅受提供所欲障壁性能所需之最小厚度限制。在一些實施例中，若將混合式溶劑障壁/底漆層擠出，則由於需要維持網的完整性，可有較高的實際厚度。

【0014】 在一些實施例中，混合式溶劑障壁/底漆層 **120** 包括兩種共聚醯胺之摻合物。在一些實施例中，混合式溶劑障壁/底漆層 **120** 包括一種包括二級醯胺官能基的共聚醯胺。在一些實施例中，混合式溶劑障壁/底漆層 **120** 包括一種包括三級醯胺官能基的共聚醯胺，且包括一種不包括三級醯胺官能基的共聚醯胺。在一些實施例中，混合式溶劑障壁/底漆層 **120** 在兩種共聚醯胺之間包括不多於 50 wt% 的具有三級醯胺官能基之共聚醯胺。在一些實施例中，混合式溶劑障壁/底漆

層 120 在兩種共聚醯胺之間包括不多於 40 wt%的具有三級醯胺官能基之共聚醯胺。在一些實施例中，兩種共聚醯胺係溶於共同溶劑中。在一些實施例中，兩種共聚醯胺係溶於正丙醇與水之混合物中。在一些實施例中，兩種共聚醯胺係可共擠出的。

【0015】 合適的不具有三級醯胺官能基的共聚醯胺包括 ELVAMIDE 8063（可購自 DuPont；Wilmington, Del.）及 ULTRAMID 1C（可購自 BASF, Wyandotte, Mich.）。此類共聚醯胺具有不佳的接合能力，但展現出優異的溶劑障壁性能。

【0016】 三級醯胺官能基可實現與壓敏性黏著劑及聚氯乙烯基材的有效接合。例如，至少部分與諸如哌【口+井】或二哌【口+井】之單體形成的共聚醯胺將展現出對 PVC 基材的良好黏著性。合適的具有三級醯胺官能基的共聚醯胺包括 PLATAMID M1276 及 PLATAMID HX2592T（可購自 Arkema NA；King of Prussia, Pa.）。這些聚醯胺展現出良好的接合，同時提供極少的溶劑障壁性能。

【0017】 在一些實施例中，共聚醯胺係相分離的。在一些實施例中，一種共聚醯胺形成連續相，且一種共聚醯胺形成離散或不連續相。在此相分離系統中，儘管包括無法有效防止溶劑遷移的聚醯胺，具有展現良好障壁性能的共聚醯胺形成連續相，混合式溶劑障壁/底漆層仍為有效的，即使在小厚度下亦然。

【0018】 在一些實施例中，混合式溶劑障壁及底漆層經上色或包括著色劑。在一些實施例中，混合式溶劑障壁及底漆層可包括碳黑。將混合式溶劑障壁及底漆層上色有助於最終印刷膜的感知不透明度。

【0019】 黏著劑層 **130** 可由各種黏著劑製成或可包括各種黏著劑，其包括壓敏性黏著劑。合適的黏著劑可由所述技術領域中具有通常知識者選擇，且通常係基於其待黏附之基材類型來選擇。壓敏性黏著劑的類別包括丙烯酸、膠黏橡膠、膠黏合成橡膠、乙烯乙酸乙烯酯、聚矽氧、及類似者。合適的丙烯酸黏著劑係揭示於例如美國專利第 3,239,478 號、第 3,935,338 號、第 4,952,650 號、第 4,181,752 號、及第 5,169,727 號中。

【0020】 可用於此具體應用中之壓敏性黏著劑的具體類別係至少一種丙烯酸烷酯與至少一種強化共單體的反應產物。合適的丙烯酸烷酯係具有低於約-10℃之均聚物玻璃轉移溫度的丙烯酸烷酯，且包括例如丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸異壬酯、丙烯酸十八酯、及類似者。合適的強化單體係具有約-10℃之均聚物玻璃轉移溫度的強化單體，且包括例如丙烯酸、伊康酸、丙烯酸異苄酯、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-乙基己內醯胺、N-乙基吡咯啉酮、及類似者。

【0021】 黏著劑層 **130** 的厚度可針對具體應用基於若干因素進行選擇，包括例如黏著劑組成物、黏著劑是否包括微結構化表面、基材類型、及膜的厚度。所屬技術領域中具有通常知識者能夠基於本揭露調節厚度以解決特定的應用因素。可將黏著劑層 **130** 塗佈至襯墊上並施加至膜 **100** 之其餘部分，或可直接塗佈至膜 **100** 之其餘部分上或與其共擠出。

【0022】 襯墊 **140** 在構造中係可選的，且一般係具有塗層之紙或聚合襯墊，以提供自黏著劑層之容易移除。在一些情況中，襯墊 **140** 可具有非常均勻、平滑或光滑的表面。在其他情況中，襯墊可具有藉由諸如壓紋或印刷之方法產生的表面紋理。在一些實施例中，襯墊包括結構化圖案，諸如通道、脊、或溝槽。此結構化圖案可賦予反向結構至黏著劑層上。此圖案可有助於將黏著劑施加至表面，例如在初始安裝時提供容易的空氣釋放。

【0023】 圖 2 係包括二層混合式溶劑障壁及底漆的膜之另一實施例的側視示意剖面圖。膜 **200** 包括膜基材 **210**、第一混合式溶劑障壁及底漆層 **222**、第二混合式溶劑障壁及底漆層 **224**、黏著劑層 **230**、及可選的襯墊 **240**。

【0024】 膜 **200** 係類似於圖 1 中之膜 **100**，惟混合式溶劑障壁/底漆層為二層堆疊而非單層。第一混合式溶劑障壁及底漆層 **222** 及第二混合式溶劑障壁及底漆層 **224** 各包括兩種共聚醯胺之摻合物。在一些實施例中，第一及第二混合式溶劑及底漆層各係相同兩種共聚醯胺之不同摻合物。在一些實施例中，兩種共聚醯胺之摻合物可係相分離的。由於相分離，相同兩種共聚醯胺之不同摻合物可具有不同性能。一種摻合物可作為有效的障壁層但具有相對不佳的接合能力，而稍微不同的摻合物可具有中度的障壁性能但優異的接合。取決於應用及膜中之其他層，可以任何順序提供這些層。具有相同兩種共聚醯胺以達到不同效果可允許簡化或更適合的製造程序。摻合物百分比可經微調及調整以達到所欲性質而不需要不同組分。在一些實施例中，一層包

括大於 50 wt%的具有三級醯胺官能基之共聚醯胺，且一層包括不多於 50 wt%的具有三級官能基之共聚醯胺。

【0025】 在一些實施例中，第一混合式溶劑障壁及底漆層 **222** 具有可忽略的障壁性能，且主要作用為底漆層，以促進基材 **210** 與第二混合式溶劑障壁及底漆層 **224** 之間的層間黏著性。此層將設置在基材 **210** 與第二混合式溶劑障壁及底漆層 **224** 之間，並接合至該基材及該第二混合式溶劑障壁及底漆層兩者。在此類實施例中，此層可為或包括胺基乙基化丙烯酸聚合物或經交聯之丙烯酸丙烯酸酯-胺共聚物。合適的胺基乙基化丙烯酸聚合物之實例包括 POLYMENT（可購自 Nippon Shokubai, Osaka, Japan）。類似於本文所述之層，此類層可包括顏料或其他著色劑，包括二氧化鈦（白色）或碳黑。

【0026】 圖 3 係包括三層混合式溶劑障壁及底漆堆疊的膜之另一實施例的側視示意剖面圖。膜 **300** 包括膜基材 **310**、第一混合式溶劑障壁及底漆層 **322**、第二混合式溶劑障壁及底漆層 **324**、第三混合式溶劑障壁及底漆層 **326**、黏著劑層 **330**、及可選的襯墊 **340**。

【0027】 圖 3 中之膜 **300** 係類似於圖 2 中之膜 **200** 及圖 1 中之膜 **100**，惟混合式溶劑障壁/底漆層堆疊係三層而非兩層或非單層。類似於圖 2 中之膜 **200**，混合式溶劑障壁及底漆堆疊係由多層構成。如在其他混合式溶劑障壁及底漆層堆疊及層中，各層包括兩種共聚醯胺之摻合物。在一些實施例中，各層包括相同兩種共聚醯胺之不同摻合物。在一些實施例中，各層包括相同兩種共聚醯胺之摻合物，其中兩種摻合物係相同的。此構形可用於例如其中三層堆疊之外面兩層（例

如，第一混合式溶劑障壁及底漆層 **322** 及第三混合式溶劑障壁及底漆層 **326**）經摻合以具有優異的底漆接合性能（例如，與膜基材 **310** 及黏著劑層 **330** 中之一或多者的底漆接合性能）之應用中。在一些實施例中，混合式溶劑障壁及底漆堆疊之兩層包括大於 50 wt% 的具有三級醯胺官能基之共聚醯胺，且混合式溶劑障壁及底漆堆疊之一層包括不多於 50 wt% 的具有三級醯胺官能基之共聚醯胺。

【0028】 可影響膜之適形性的因素包括用於製備膜之材料的特性、此種材料的分子量、此種膜經受的條件（例如，溫度、輻射暴露、及溼度）、及添加劑在膜材料中的存在（例如，塑化劑含量、強化纖維、顏料、穩定劑（例如 UV 穩定劑）、及硬度增強粒子）。

【0029】 本文所述之膜亦為可拉伸的，意指其可伸長超出其初始尺寸的一些百分比而不斷裂或塑性變形。在一些實施例中，本文所述之膜可拉伸至其原始尺寸的 120%、130%、140%、150%、160%、170%、180%、190%、或甚至 200% 或更多。

【0030】 已採用之用語及表示法係用作為描述之用語而非限定之用語，並且不意欲在使用此等用語及表示法時排除所示及所述之特徵或其部分的任何等效者，但應認知到各種修改在本發明之實施例的範圍內皆屬可能。因此，應瞭解到雖然本發明已藉由具體實施例及可選特徵加以具體揭露，但所屬技術領域中具有通常知識者可對本文揭示之概念進行修改及變化，且將此類修改及變化視為仍在本發明之實施例的範疇內。

實例

【0031】 製造共聚醯胺樹脂摻合物，並將其塗佈在經澆鑄聚乙烯膜上且層壓至經壓敏性黏著劑塗佈之離型襯墊。測量溶劑障壁性質及黏著性質。這些實例僅用於闡釋之目的，並非意圖限制隨附申請專利範圍之範疇。實例及說明書其餘部分中之所有份數、百分比、比率等皆依重量計，除非另外說明。在本文中使用下列縮寫：密耳(mil) = 千分之一吋；m =公尺；cm =公分；℃=攝氏度數；min =分鐘；BCM = 十億立方微米。

表 1-實例中所用材料。

縮寫	說明及來源
PLATAMID HX2592T	Arkema, NA; King of Prussia, PA United States,
PLATAMID M1276	Arkema, NA; King of Prussia, PA United States
ULTRAMID 1C	BASF Corporation, Wyandotte, MI
ELVAMIDE 8063	EI DuPont De Nemours and Company, Wilmington, DE
正丙醇	Nexeo Solutions, St. Louis, MO
ECO-SOL MAX2 ESL4-4BK	Roland DB Corporation, Irvine, CA
Hostajet Black O-PT	Clariant Corporation, Charlotte, NC
Alodine Q Panel	Q-Lab Corporation, Westlake, Ohio
8518 Overlamine	3M Company; St. Paul, Minn.

實例（E1 至 E12）及比較例（CE1 至 CE9）

【0032】 經澆鑄聚乙烯基材係藉由將有機溶膠(organosol)塗佈至紙鑄襯墊上來形成，其類似於或如 Sarvetnick HA (1972) ‘Plastisols and Organosols’ (Van Nostrand Reinhold Company: New York, N.Y.) 中所述。組分包括有機溶膠高分子量 PVC 樹脂均聚物、聚合己二酸塑化劑、熱穩定劑、及二氧化鈦顏料。將類似於美國專利第 5,296,277

號中所述之經聚矽氧塗佈之微複製壓紋離型襯墊用含丙烯酸之丙烯酸壓敏性黏著劑塗佈。

【0033】 混合式溶劑障壁/底漆塗佈溶液係使用溶於醇及水中的樹脂製備。兩種樹脂之摻合物係藉由調整一者相對於另一者的比率來製備。樹脂係溶於包含 90 百分比之正丙醇及 10 百分比之去離子水的溶液中。

【0034】 將膜基材切割成 1 吋× 5 吋(2.5 cm × 12.7 cm)的區段，且使用切口棒塗佈各者。使用切口棒將樹脂溶液拉下，且棒與印刷膜之間間隙係設定在 3 密耳（76 微米）。將經塗佈之膜於通風櫥中乾燥約一分鐘，然後置於 40℃ 烘箱中一分鐘。在如下所述進行滲透-杯式稱重測試(Permeation - Gravimetric Cup Test)後，將經塗佈之膜基材層壓至離型襯墊-壓敏性黏著劑堆疊，並置於 65℃ 烘箱中一分鐘以乾燥。

測試方法

滲透-杯式稱重測試

【0035】 測試係衍生自美國汽車工程師協會 (Society of Automotive Engineers, SAE) J2665 「Test Procedure to Measure the Fuel Permeability of Materials by the Cup Weight Loss Method」。2” EZ-Cup Vapometer 滲透杯係獲自 Thwing-Albert Instrument Company, West Berlin, NJ。杯子係鋁製且配備有鋁製螺紋法蘭環。使用聚四氟乙烯墊片、細篩、及粗篩將待測試之障壁塗佈膜固持就位，以在測試

期間避免膜膨出。測試係藉由用甲基乙基酮(MEK)部分填充杯子，接著使用障壁塗佈膜密封此杯子進行。將杯子放在 40℃ 之烘箱中，並隨時取得杯子的重量。藉由計算溶劑重量損失%對時間線之斜率而獲得滲透速率，且其為障壁性能的品質因數(figure of merit)。作為參考，未經塗佈之聚乙烯膜具有 2.66 溶劑損失%/小時的滲透速率。結果顯示於表 2 中。

混合式溶劑障壁/底漆層與聚乙烯膜之間的接合

【0036】 片層接合測試探討混合式溶劑障壁/底漆層與聚乙烯膜之間的接合，作為真實世界中脫層的實驗室替代。評估此膜構造之片層性能，其係藉由首先將膜層壓至 3M 8518 Overlamine 膜，將各樣本切割成三個 1 吋乘 5 吋(2.5 cm × 12.7 cm)之條帶，並將膜的黏著側施加至 Alodine Q panel，然後在 66℃ 烘箱中老化 2 小時。利用 Instron 通用測試機(Norwood, MA)以每分鐘 500 吋(13 m/min)之速率自面板 90 度剝離膜構造。評估各混合式溶劑障壁/底漆層之三個 1 吋乘 5 吋(2.5 cm × 12.7 cm)的樣本。評估係在接合點進行，排除初始四分之一吋(0.64 cm)，並檢查接下來的一吋(2.5 cm)（即從四分之一至一又四分之一吋；0.64 cm 至 3.14 cm）。在所有樣品中，聚乙烯均未自混合式溶劑障壁/底漆層脫層，或沒有混合式溶劑障壁/底漆層分開，從而通過評估。結果顯示於表 2 中。

表 2 - E1 至 E12 及 CE1 至 CE9 的滲透速率及片層失效。

實例編號	樹脂摻合物	共樹脂%	滲透速率（溶劑損失%/小時）	片層失效
CE1	Ultramid 1C:HX 2592T	20:80	1.66	通過
CE2	Ultramid 1C:HX 2592T	30:70	1.49	通過
CE3	Ultramid 1C:HX 2592T	40:60	1.38	通過
E1	Ultramid 1C:HX 2592T	50:50	0.98	通過
E2	Ultramid 1C:HX 2592T	60:40	0.14	通過
E3	Ultramid 1C:HX 2592T	70:30	0.11	通過
E4	Ultramid 1C:HX 2592T	80:20	0.10	通過
CE4	Elvamide 8063:HX 2592T	20:80	1.68	通過
CE5	Elvamide 8063:HX 2592T	30:70	1.65	通過
CE6	Elvamide 8063:HX 2592T	40:60	1.69	通過
E5	Elvamide 8063:HX 2592T	50:50	1.43	通過
E6	Elvamide 8063:HX 2592T	60:40	0.83	通過
E7	Elvamide 8063:HX 2592T	70:30	0.26	通過
E8	Elvamide 8063:HX 2592T	80:20	0.15	通過
CE7	Ultramid 1C:M 1276	20:80	1.75	通過
CE8	Ultramid 1C:M 1276	30:70	1.68	通過
CE9	Ultramid 1C:M 1276	40:60	1.64	通過
E9	Ultramid 1C:M 1276	50:50	1.58	通過
E10	Ultramid 1C:M 1276	60:40	1.45	通過
E11	Ultramid 1C:M 1276	70:30	0.35	通過
E12	Ultramid 1C:M 1276	80:20	0.10	通過

實例（E13 至 E26）混合式溶劑障壁/底漆層-凹版塗佈聚乙烯膜之滲透性能及厚度

【0037】 用於實例 E13 至 E26 之所有膜係使用 Hirano Tecseed Co. Ltd, Japan 所製造之模組以 12 吋(30.5 cm)之寬度進行凹版塗佈。所使用之凹版滾筒係描述於下表 3 中。

表 3.

幾何	LPI	BCM	近似濕厚度(μm)
60°	165	9	7
四面體形	170	14	10
四面體形	120	24	18
三角形	80	36	27

【0038】 使用以上針對實例 E1 至 E12 所述之程序製造額外的經澆鑄聚乙烯基材。如下表 4 中所示，聚乙烯膜基材係使用不同滾筒正向或反向塗佈。將所有塗層在烘箱中在 121°C 下乾燥 25 秒。使用上述滲透-杯式稱重測試來測量各膜的滲透速率（溶劑損失%/小時）。使用掃描式電子顯微鏡（JEOL JSM-7001F 場發射掃描式電子顯微鏡，Peabody, MA）判定混合式溶劑障壁/底漆層之厚度。樣本製備係藉由下列進行：將膜浸沒於液態氮中並使其破裂，以顯露出混合式溶劑障壁/底漆層的剖面圖。至少對兩個位置進行取樣以用於測量，且平均厚度值係顯示於表 4 中。在表 4 中，應注意的是，CB 1 及 CB 1/2 分別係濃度為約 5% 及 2.5% 的含 Hostajet Black O-PT 之碳黑分散溶液。

表 4

實例#	滾筒 BCM	凹板塗佈 方向	組成物(Ultramid 1C/HX 2592T)	顏料	溶劑損失 %/小時	SEM 厚度 (微米)
E13	24	反向	80/20	無	0.23	0.99
E14	24	正向	80/20	無	0.21	1.26
E15	14	反向	80/20	無	0.28	0.80
E16	14	正向	80/20	無	0.26	0.91
E17	9	反向	80/20	無	0.27	0.63
E18	9	正向	80/20	無	0.27	0.71
E19	9	反向	70/30	無	0.83	0.60
E20	9	正向	70/30	無	0.77	0.67
E21	24	反向	70/30	CB 1	0.84	0.71
E22	24	反向	70/30	CB 1/2	0.72	0.95
E23	24	反向	80/20	CB 1	0.61	0.83
E24	24	反向	80/20	CB 1/2	0.59	0.85
E25	9	正向	80/20	CB 1	0.91	0.60
E26	9	反向	80/20	CB 1	0.72	0.62

實例 E27 至 E30 及比較例 CE10 至 CE12 使用 FTIR/ATR 光譜術進行 混合式溶劑障壁/底漆層-經凹版塗佈聚乙烯膜的滲透測試

【0039】 使用配備有衰減全反射(ATR)晶體取樣裝置之傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)，表徵自塗佈在黏著劑塗佈聚乙烯印刷膜上之油墨中透過中間混合式溶劑障壁/底漆層遷移至黏著劑層中的溶劑量。將 Roland ECO-SOL MAX2 ESL4-4BK 黑色油墨塗佈至經黏著劑層壓之聚乙烯印刷膜上，其係使用#15 邁耶棒，目標為 1.25 至 1.5 密耳濕，其係對應於 250 至 300%油墨覆蓋率（填充%）。將經油墨塗佈膜放置在 52°C 的熱板上 2.5 分鐘，模擬典型噴墨印刷程序的乾燥步驟。接著，自黏著劑移除離型襯墊，且將膜的黏著側施加至 ATR 晶體。

【0040】 針對定量分析，首先藉由在壓敏性黏著劑中製備不同比例之油墨，並追蹤特定波數（ 1778 cm^{-1} 相對於 1731 cm^{-1} ）而建立校準曲線，以將峰高校準至溶劑重量百分比組成。然後使用此校準曲線來定量黏著劑表面處的總體溶劑重量百分比，此黏著劑係在印刷市售的印刷膜（IJ180Cv3-10，可購自 3M Company; St. Paul., Minn.）及經混合式溶劑障壁/底漆層塗佈膜中。使用 Nicolet iS10 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR) (Thermo Fisher, 168 Third Avenue, Waltham, MA)（配備有硒化鋅(ZnSe)多反彈衰減全反射(ATR)晶體）來表徵隨時間而變動的溶劑遷移動態，遷移係自圖形膜表面遷移、穿過該膜、橫越障壁塗層至黏著劑中。

【0041】 ，市售之印刷聚乙烯膜（IJ180Cv3-10，2 密耳 PVC 膜）（無障壁）及 10% wt/wt 溶液混合式溶劑障壁/底漆塗佈圖形膜

（不同的摻合物組成及厚度）在黏著劑表面的總溶劑油墨濃度數據 (wt%)係顯示於表 5a 及表 5b 中。用於塗佈混合式溶劑障壁/底漆層溶液的凹版滾筒 BCM 值係顯示於括號中。使用與用於 E13 至 E26 中者相同的程序來產生實例 CE10 至 CE12 及 E27 至 E30。標示為 1 層或 2 層的實例係分別表示塗佈至膜上的初始單層及塗佈之第二層。負值係由於在低信噪比數據點下的儀器雜訊。

表 5a.

時間 (min)	CE10 2 密耳 PVC 膜 (無障壁層)	時間 (min)	CE11 100% HX-2592 (36 bcm) (1 層)	時間 (min)	CE12 100% HX-2592 (36 BCM) (2 層)
0	-0.0085	0	-0.0085	0	-0.0085
4	5.2404	8	3.4060	4	-2.0697
6	6.4550	9	2.7585	8	-0.0720
8	6.9801	10	3.5259	10	-0.7724
10	7.2570	16	3.9018	14	-0.4771
12	8.2786	21	5.0903	16	0.4318
14	8.9584	26	6.4495	20	0.4492
16	9.1794	30	6.1333	24	1.2729
21	9.3682	40	6.3932	30	1.7974
26	8.7313	50	6.3128	34	2.1586
37	8.0947	60	5.9293	39	2.1620
49	7.1206	70	5.7368	44	1.9211
82	6.0024	80	5.7566	49	2.2631
116	4.0520	90	4.9358	54	1.9032
146	4.2255	110	5.3959	59	2.3936
178	3.1441	120	4.9279	64	2.9369
237	3.0563			69	2.7123
267	2.6048			74	2.2810
287	3.7730			79	2.1806
				84	2.4056
				89	2.2930
				127	2.4378
				159	2.8826
				219	2.4070
				262	2.4893
				285	2.1868
				305	2.4307
				335	2.1108
				1530	0.4300

表 5b.

時間 (min)	E27 50/50 HX- 2592/U1C (36 BCM) (1 層)	時間 (min)	E28 50/50 HX- 2592/U1C (36 BCM) (2 層)	時間 (min)	E29 30/70 HX- 2592/U1C (14 BCM) (1 層)	時間 (min)	E30 30/70 HX- 2592/U1C (24 BCM) (1 層)
0	-0.0085	0	-0.0085	0	-0.0085	0	-0.0085
8	0.7881	5	-0.5504	6	0.0809	5	0.1350
10	1.7314	10	0.2413	9	-0.3283	7	-0.0816
12	1.8750	12	0.5828	12	-0.1996	10	0.1232
20	0.5718	15	0.3422	16	-0.2372	15	-0.3088
21	1.8686	20	0.2086	19	0.7436	20	-0.5576
23	1.8457	25	1.2050	22	2.4645	25	-0.7959
25	2.9506	30	1.3292	29	1.6604	27	0.0049
27	2.4430	36	1.1773	34	2.3735	30	0.3803
28	2.7498	41	0.9459	36	2.3590	35	0.4993
30	2.4643	50	1.2750	40	1.3429	45	-0.0868
35	2.3778	55	0.5233	42	2.3156	55	1.2026
40	2.4989	60	0.9344	46	1.1959	65	0.3912
45	3.2598	65	0.2597	50	1.6277	75	-0.0328
50	2.7823	80	0.6454	55	1.7467	85	0.2290
60	2.4018	85	0.4008	60	1.9391	96	0.3140
70	2.4930	102	1.3745	67	1.3019	106	0.7254
80	2.4490	115	0.8820	70	0.7900	125	-0.2369
100	2.7023	137	0.2810	80	1.6522	148	0.3042
120	2.1920	150	1.3005	90	2.0779	165	-0.1639
147	2.0743	180	0.9393	100	1.3154	186	-0.9366
193	2.8009	215	0.9963	110	2.1651	206	-0.3250
220	2.0081	245	0.2668	120	1.8571	245	-0.1921
266	2.1460	290	0.9324			307	-0.2008
280	1.6609	314	1.0788			400	0.4915
300	1.9793	1380	0.3386				
330	1.8621						
1560	0.4105						

實例 E31 至 E36 使用掃描式電子顯微鏡測量之在製造規模之聚乙烯膜上的杯式稱重滲透性能（溶劑損失%/小時）及塗層厚度（微米）

【0042】 標示為「A」之聚乙烯膜係如以上針對實例 E1 至 E12 所述形成。標示為「B」之聚乙烯膜係如以上針對實例 E1 至 E12 所述

形成，惟其亦包括丙烯酸樹脂及光穩定劑，且係澆鑄在聚酯澆鑄襯墊上。標示為「C」之聚乙烯膜係如以上針對實例 E1 至 E12 所述形成，惟其亦包括在澆鑄有機溶膠中之聚酯樹脂。

【0043】 聚乙烯膜基材係使用 70/30 Ultramid 1C/HX 2592 溶液的 10 wt%溶液進行凹版塗佈。塗層係使用 21.2 或 9.6 BCM 凹版滾筒以反向或正向凹版方向製成。烘箱乾燥條件如下：E31 在 135℃下乾燥 32 秒；E32 在 135℃下乾燥 16 秒、93℃下 8 秒、及 66℃下 8 秒；E33 在 135℃下乾燥 25 秒、93℃下 8 秒、及 66℃下 8 秒；E34 在 135℃下乾燥 41 秒；E35 在 135℃下乾燥 41 秒；及 E36 在 135℃下乾燥 41 秒。滲透性係使用先前所述之杯式稱重測試判定。厚度測量係使用先前所述之掃瞄式電子顯微鏡、樣本製備、及求平均來判定。滲透性及厚度結果顯示於表 6 中。

表 6.

實例#	聚乙烯膜	凹版滾筒 BCM	滾筒線	凹版方向	滲透性（溶劑損失%/小時）	SEM 厚度（微米）平均值
E31	A	21.2	65	正向	0.43	1.15
E32	B	21.2	65	正向	0.38	1.07
E33	B	21.2	65	反向	0.41	0.98
E34	A	21.2	65	反向	0.47	1.06
E35	C	21.2	65	反向	0.40	0.99
E36	A	9.6	150	反向	0.74	0.55

【符號說明】

【0044】

100:膜

110:膜基材/基材

120:混合式溶劑障壁及底漆層

130:黏著劑層

140:襯墊

200:膜

210:膜基材/基材

222:第一混合式溶劑障壁及底漆層

224:第二混合式溶劑障壁及底漆層

230:黏著劑層

240:襯墊

300:膜

310:膜基材

322:第一混合式溶劑障壁及底漆層

324:第二混合式溶劑障壁及底漆層

326:第三混合式溶劑障壁及底漆層

330:黏著劑層

340:襯墊

申請專利範圍

【請求項 1】

一種可適形可拉伸的可印刷膜，其包含：

膜基材，其具有用於接收油墨之第一主表面；

壓敏性黏著劑；及

混合式溶劑障壁/底漆層，其中該混合式溶劑障壁/底漆層係設置在該膜基材與該壓敏性黏著劑之間，且係設置於該膜基材之與該第一主表面相對的一側上；

其中該混合式溶劑障壁/底漆層包括不混溶的兩種共聚醯胺；

其中該混合式溶劑障壁/底漆層包括一種在連續相中的共聚醯胺及一種在不連續相中的共聚醯胺；且

其中該兩種共聚醯胺包括具有三級醯胺官能基之共聚醯胺及不具有三級醯胺官能基之共聚醯胺。

【請求項 2】

如請求項 1 之可印刷膜，其中該具有三級醯胺官能基之共聚醯胺係不多於該兩種共聚醯胺的 50 wt%。

【請求項 3】

如請求項 1 之可印刷膜，其中該具有三級醯胺官能基之共聚醯胺係不多於該兩種共聚醯胺的 40 wt%。

【請求項 4】

如請求項 1 之可印刷膜，其中該混合式溶劑障壁/底漆層係 5 微米或更薄。

【請求項 5】

如請求項 1 之可印刷膜，其中該混合式溶劑障壁/底漆係 1 微米

或更薄。

【請求項 6】

如請求項 1 之可印刷膜，其中該混合式溶劑障壁/底漆層之該兩種共聚醯胺係溶解於正丙醇與水之混合物中。

【請求項 7】

如請求項 1 之可印刷膜，其中該混合式溶劑障壁/底漆層之該兩種共聚醯胺係溶解於極性溶劑中。

【請求項 8】

如請求項 1 之可印刷膜，其中該混合式溶劑障壁/底漆層之該兩種聚醯胺係可共擠出的。

【請求項 9】

如請求項 1 之可印刷膜，其中該混合式溶劑障壁/底漆層包括顏料。

【請求項 10】

如請求項 1 之可印刷膜，其中該膜基材包括聚氯乙烯。

【請求項 11】

如請求項 1 之可印刷膜，其中該膜基材包括聚胺甲酸酯。

【請求項 12】

如請求項 1 之可印刷膜，其中該混合式溶劑障壁/底漆層接合至該膜基材及該壓敏性黏著劑層兩者。

【請求項 13】

如請求項 1 之可印刷膜，其進一步包含一層，該層係設置在該混合式溶劑障壁/底漆層與該膜基材之間，並接合至該混合式溶劑障壁/底漆層及該膜基材兩者。

【請求項 14】

如請求項 13 之可印刷膜，其中該混合式溶劑障壁/底漆層接合至該層及該壓敏性黏著劑層。

【請求項 15】

如請求項 13 之可印刷膜，其中該層包括胺基乙基化丙烯酸聚合物。

【請求項 16】

如請求項 13 之可印刷膜，其中該層包括經交聯之丙烯酸丙烯酸酯-胺共聚物。

【請求項 17】

如請求項 13 之可印刷膜，其中該層包括顏料。

【請求項 18】

一種提供具有混合式溶劑障壁/底漆層之可適形可拉伸的可印刷膜之方法，該方法包含：

提供膜基材；

將不混溶的兩種共聚醯胺之摻合物塗佈在該膜基材之主表面上，以形成混合式溶劑障壁/底漆層，其中一種共聚醯胺係在連續相中且一種共聚醯胺係在不連續相中；

將壓敏性黏著劑施加在該混合式溶劑障壁/底漆層上；且

其中該兩種共聚醯胺包括具有三級醯胺官能基之共聚醯胺及不具有三級醯胺官能基之共聚醯胺。

【請求項 19】

如請求項 18 之方法，其中兩種共聚醯胺的該摻合物係溶劑型 (solvent borne)，且塗佈意指溶劑塗佈。

【請求項 20】

如請求項 18 之方法，其中兩種共聚醯胺的該摻合物係可熱熔加工的，且塗佈意指擠壓塗佈。

【請求項 21】

如請求項 18 之方法，其中該膜基材係經底塗之膜基材。

【請求項 22】

一種可適形可拉伸的可印刷膜，其包含：

膜基材，其具有用於接收油墨之第一主表面；

壓敏性黏著劑；及

混合式溶劑障壁/底漆堆疊，其中該混合式溶劑障壁/底漆堆疊係設置在該膜基材與該壓敏性黏著劑之間，並接合至該膜基材及該壓敏性黏著劑兩者，且係設置於該膜基材之與該第一主表面相對的一側上；

其中該混合式溶劑障壁/底漆堆疊包括兩層；

其中該混合式溶劑障壁/底漆堆疊中該等層之各者包括不混溶的兩種共聚醯胺；

其中該混合式溶劑障壁/底漆堆疊中該等層之各者包括相同的該兩種共聚醯胺之不同摻合物；且

其中該兩種共聚醯胺包括具有三級醯胺官能基之共聚醯胺及不具有三級醯胺官能基之共聚醯胺。

【請求項 23】

如請求項 22 之可印刷膜，其中該膜基材係經底塗之膜基材。

【請求項 24】

如請求項 22 之可印刷膜，其中該混合式溶劑障壁/底漆堆疊包括

一層，該層包括大於 50 wt%的具有三級醯胺官能基之共聚醯胺，且其中該混合式溶劑障壁/底漆堆疊包括一層，該層包括不多於 50 wt%的具有三級醯胺官能基之共聚醯胺。

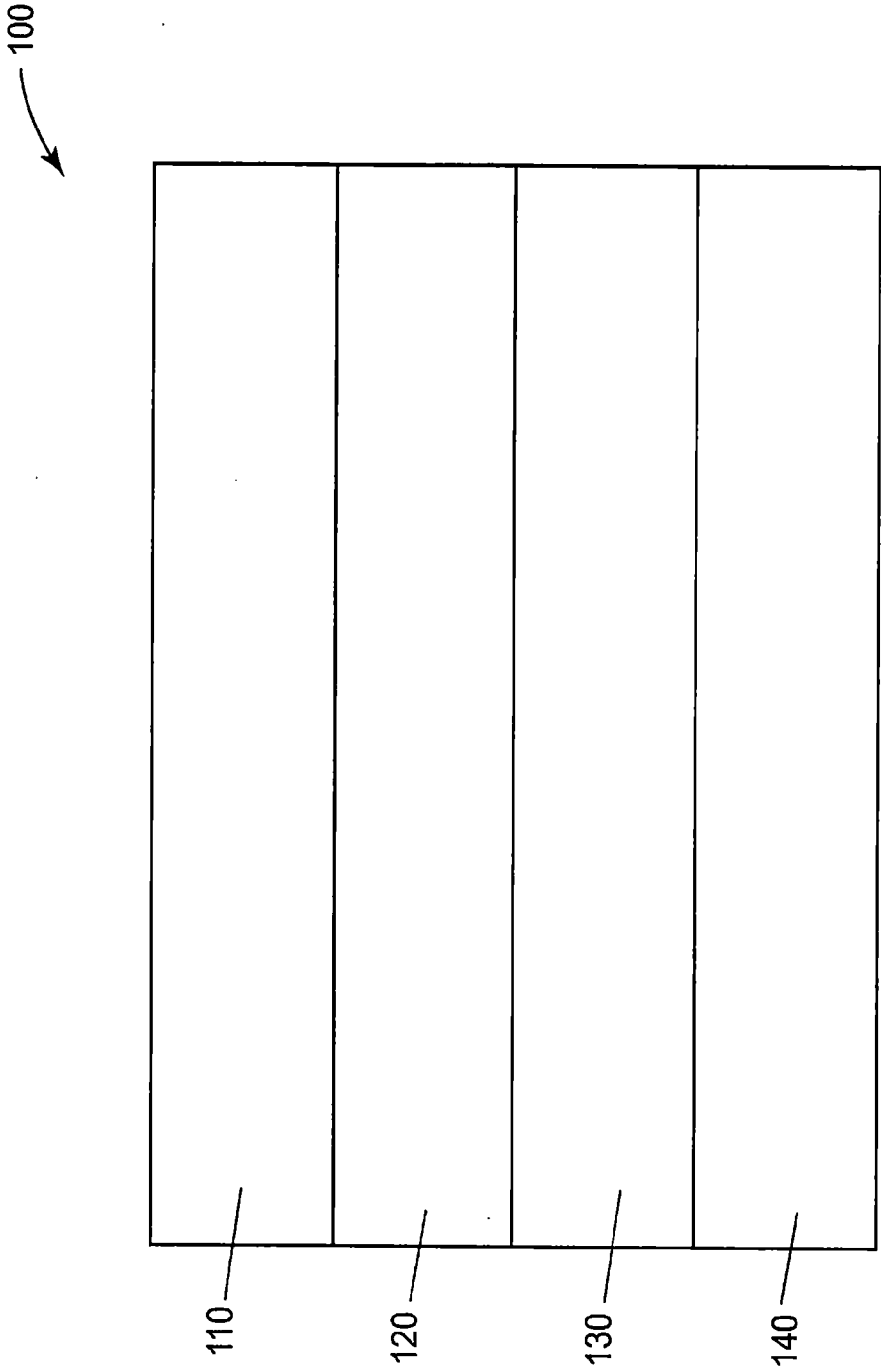
【請求項 25】

如請求項 22 之可印刷膜，其中該混合式溶劑障壁/底漆堆疊包括第三層，該第三層包括相同的該兩種共聚醯胺之摻合物，且該摻合物係不同於該等其他兩層中之至少一者。

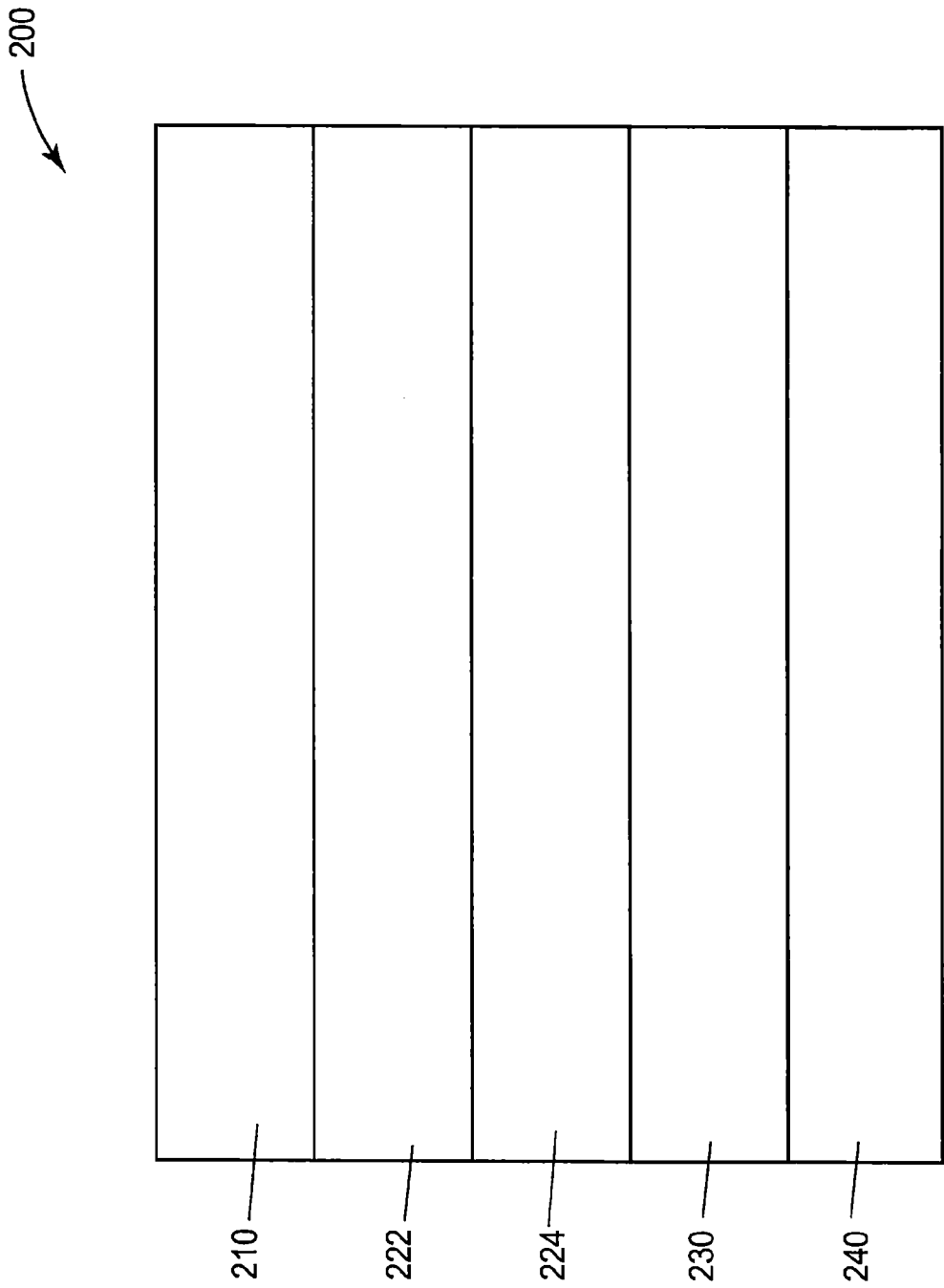
【請求項 26】

如請求項 22 之可印刷膜，其中該混合式溶劑障壁/底漆堆疊之兩層包括大於 50 wt%的具有三級醯胺官能基之共聚醯胺，且該混合式溶劑障壁/底漆堆疊之一層包括不多於 50 wt%的具有三級醯胺官能基之共聚醯胺。

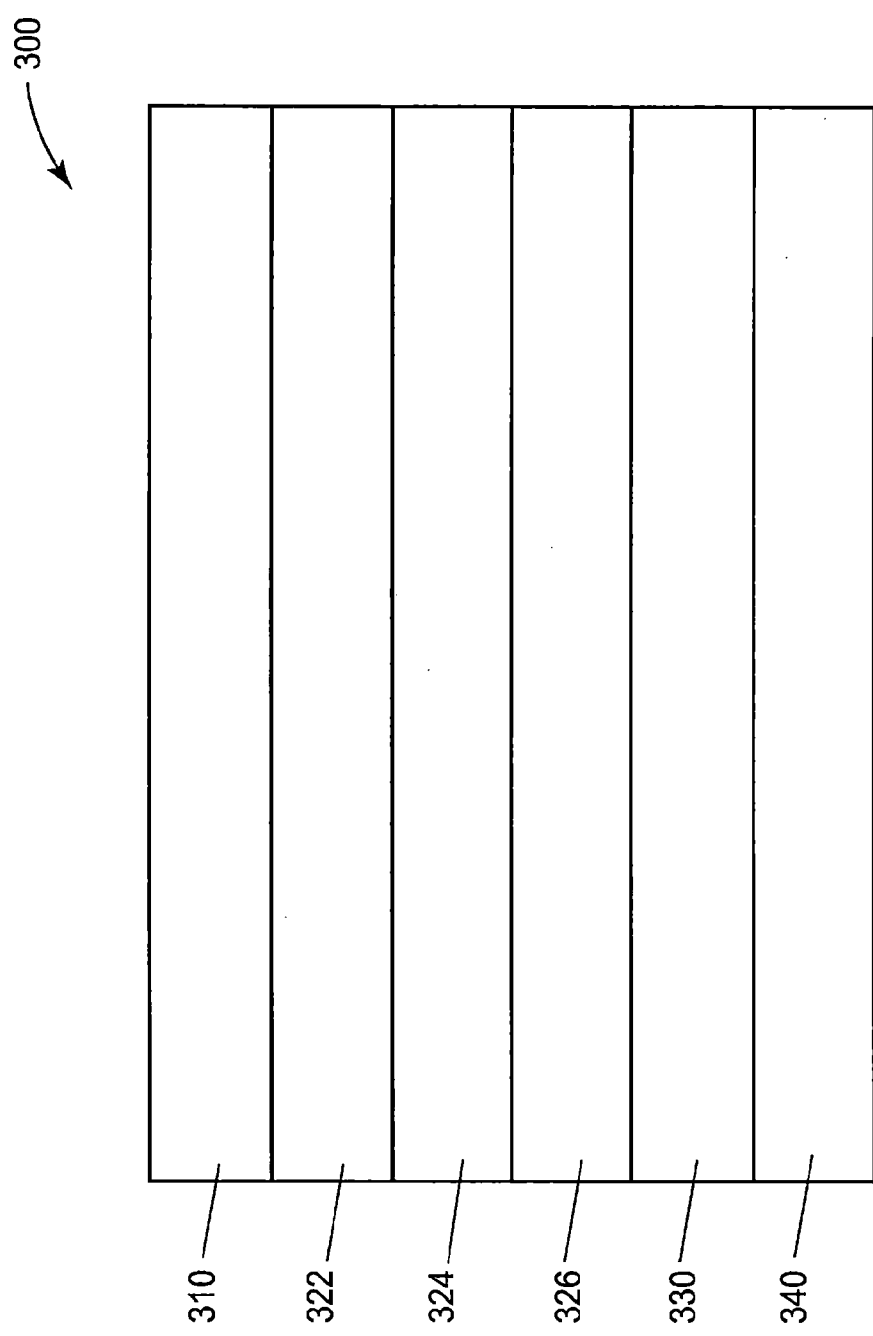
圖式



【圖 1】



【圖 2】



【圖 3】