



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102762642 B

(45) 授权公告日 2015.06.17

(21) 申请号 201180009639.0

(22) 申请日 2011.01.12

(30) 优先权数据

61/295,456 2010.01.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.08.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/020957 2011.01.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/088096 EN 2011.07.21

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 阿部秀俊 高松赖信

罗纳德·S·斯蒂尔曼 鸟海尚之

迈克尔·P·丹尼尔斯

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

C08J 5/18(2006.01)

C08L 33/04(2006.01)

B32B 27/30(2006.01)

B29D 7/01(2006.01)

(56) 对比文件

W0 2009018246 A2, 2009.02.05, 说明书第 2 页第 25 行 - 第 5 页第 27 行.

审查员 封志强

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

标记膜

(57) 摘要

本专利申请涉及一种丙烯酸聚合物。具体来说,本专利申请涉及一种包括膜层的标记膜,所述膜层包含玻璃化转变温度为 30°C 到 180°C 的第一(甲基)丙烯酸系聚合物与玻璃化转变温度高于 -80°C 并且低于 30°C 的第二(甲基)丙烯酸系聚合物形成的聚合物共混物。所述第一与第二(甲基)丙烯酸系聚合物中的一者包含羧酸基团,并且另一者包含酰胺基团。所述标记膜另外包含粘合剂层。

1. 一种标记膜,所述标记膜包括:

膜层,所述膜层包含由玻璃化转变温度为介于 30℃和 180℃之间的第一(甲基)丙烯酸系聚合物与玻璃化转变温度为高于 -80℃且低于 30℃的第二(甲基)丙烯酸系聚合物形成的聚合物共混物;以及

粘合剂层,

其中所述第一和第二(甲基)丙烯酸系聚合物中的一者包含羧酸基团,并且另一者包含 N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-辛基(甲基)丙烯酰胺、羟乙基(甲基)丙烯酰胺以及二丙酮(甲基)丙烯酰胺中的至少一者;并且

其中所述第一(甲基)丙烯酸系聚合物与所述第二(甲基)丙烯酸系聚合物以介于 5:2 和 1:1 之间的质量比存在,并且所述第一(甲基)丙烯酸系聚合物和所述第二(甲基)丙烯酸系聚合物各自具有至少 100,000 的重均分子量。

2. 根据权利要求 1 所述的标记膜,其中所述第一(甲基)丙烯酸系聚合物包含羧酸基团,并且所述第二(甲基)丙烯酸系聚合物包含 N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-辛基(甲基)丙烯酰胺、羟乙基(甲基)丙烯酰胺以及二丙酮(甲基)丙烯酰胺中的至少一者。

3. 根据权利要求 2 所述的标记膜,其中所述第一(甲基)丙烯酸系聚合物具有介于 50℃和 180℃之间的玻璃化转变温度,并且所述第一(甲基)丙烯酸系聚合物包含 5 摩尔%到 15 摩尔%的羧酸基团;并且所述第二(甲基)丙烯酸系聚合物包含 10 摩尔%到 40 摩尔%的 N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-辛基(甲基)丙烯酰胺、羟乙基(甲基)丙烯酰胺以及二丙酮(甲基)丙烯酰胺中的至少一者。

4. 根据权利要求 1 所述的标记膜,其中:

所述第一(甲基)丙烯酸系聚合物包含 N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-辛基(甲基)丙烯酰胺、羟乙基(甲基)丙烯酰胺以及二丙酮(甲基)丙烯酰胺中的至少一者;并且

所述第二(甲基)丙烯酸系聚合物包含羧酸基团。

5. 根据权利要求 4 所述的标记膜,其中:

所述第一(甲基)丙烯酸系聚合物具有介于 50℃和 180℃之间的玻璃化转变温度并且包含 10 摩尔%到 40 摩尔%的 N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-辛基(甲基)丙烯酰胺、羟乙基(甲基)丙烯酰胺以及二丙酮(甲基)丙烯酰胺中的至少一者;并且

所述第二(甲基)丙烯酸系聚合物具有高于 -80℃且低于 30℃的玻璃化转变温度并且包含 5 摩尔%到 15 摩尔%的羧酸基团。

标记膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种丙烯酸或甲基丙烯酸膜(下文称为(甲基)丙烯酸膜)。本发明的膜可用作建筑物内部和外部材料、家具覆面材料以及车辆内部和外部材料中涂胶产品的基础材料,并且还因为不含卤素而可用作基于聚氯乙烯的膜的代用品。

背景技术

[0002] 丙烯酸膜是公知的。例如,已经披露了包含由丙烯酸树脂制成的基膜和层压在该基膜表面上的由丙烯酸树脂制成的保护层的装饰板,以及包含由烯烃树脂制成的基膜和层压在该基膜表面上的由丙烯酸树脂制成的保护层的装饰板。

[0003] 在由丙烯酸树脂成膜的情况下,因得到的膜坚硬且易碎一般不适合用作装饰板。为了改善丙烯酸树脂的脆性,并且为了使丙烯酸树脂具有柔性,已经对丙烯酸聚合物进行改性,或者已经将添加剂加入丙烯酸树脂中。

发明内容

[0004] 本专利申请涉及一种丙烯酸聚合物。具体说来,本专利申请涉及一种包括膜层的标记膜,所述膜层包括玻璃化转变温度为 30°C 到 180°C 的第一(甲基)丙烯酸系聚合物与玻璃化转变温度高于 -80°C 并且低于 30°C 的第二(甲基)丙烯酸系聚合物形成的聚合物共混物。第一与第二(甲基)丙烯酸系聚合物中的一者包含羧酸基团,并且另一者包含酰胺基团。所述标记膜另外包括粘合剂层。

具体实施方式

[0005] 本发明的(甲基)丙烯酸膜由玻璃化转变温度在约 30°C 与 180°C 之间的第一(甲基)丙烯酸系聚合物与玻璃化转变温度高于 -80°C 并且低于 30°C 的第二(甲基)丙烯酸系聚合物的共混物形成。第一或第二(甲基)丙烯酸系聚合物中的一者包含羧酸基团,并且另一(甲基)丙烯酸系聚合物包含酰胺基团。本文所用的术语“(甲基)丙烯酰基”指丙烯酰基或甲基丙烯酰基。所述膜然后加入粘合剂层而制成标记膜。

[0006] 羧酸基团的实例包括例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β -羧基乙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸、邻苯二甲酸 2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、六氢邻苯二甲酸 2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯和 ω -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯。

[0007] 酰胺基团的实例包括例如 N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-辛基(甲基)丙烯酰胺、羟乙基(甲基)丙烯酰胺以及二丙酮(甲基)丙烯酰胺。

[0008] 第一(甲基)丙烯酸系聚合物在共混物中占约 10 重量份到约 90 重量份。第二(甲基)丙烯酸系聚合物在共混物中占约 10 重量份到约 90 重量份。这些聚合物中的一种包含占聚合物约 4 摩尔%到约 20 摩尔%的羧酸基团。另一种聚合物则包含占聚合物约 5 摩尔%到 15 摩尔%的酰胺。在另一个实施例中,第一聚合物包含占聚合物约 5 摩尔%到约

15 摩尔 % 的羧酸基团。另一种聚合物则包含占聚合物约 10 摩尔 % 到 40 摩尔 % 的酰胺。

[0009] 这些 (甲基) 丙烯酸系聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 用 FOX 公式 (如下所示) 确定:

$$[0010] \quad 1/T_g = X_1/(T_{g1} + 273.15) + X_2/(T_{g2} + 273.15) + \dots + X_n/(T_{gn} + 273.15)$$

[0011] 其中假定各聚合物是由 n 个种类的单体共聚而成, 则 T_{g1} 表示组分 1 的均聚物的玻璃转变点, T_{g2} 表示组分 2 的均聚物的玻璃转变点, X_1 表示由聚合反应过程中加入的单体量确定的组分 1 的重量分率, X_2 表示由聚合反应过程中加入的单体量确定的组分 2 的重量分率, 并且 $X_1 + X_2 + \dots + X_n = 1$ 。

[0012] 玻璃化转变温度在约 30°C 与 160°C 之间的 (甲基) 丙烯酸系聚合物的实例包括以下共聚物: 甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸丁酯 / 甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸环己酯 / 甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸 2-乙基己酯 / 甲基丙烯酸以及甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸丁酯 / N, N-二甲基丙烯酰胺。

[0013] 玻璃化转变温度在 -80°C 与 30°C 之间的 (甲基) 丙烯酸系聚合物的实例包括以下共聚物: 丙烯酸丁酯 / N, N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸丁酯 / 二丙酮丙烯酰胺、己基丙烯酸 2-乙酯 / N, N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸丁酯 / N-异丙基丙烯酰胺。

[0014] 本发明的 (甲基) 丙烯酸膜可通过常规成膜方法形成。具体说来, 可通过混合这些聚合物的溶液, 将混合溶液施用到衬垫的隔离表面上, 并通过干燥使溶液凝固来形成所述膜。可以使用例如刮棒式涂布机 (bar coater)、刮刀式涂布机 (knife coater)、辊式涂布机 (roll coater) 和挤出式涂布机 (die coater) 等常规涂布机作为涂布装置。这种膜可采用熔融挤出法形成。凝固操作与冷却熔融树脂组分的操作相同。

[0015] 改变聚合物的混合比率可获得具有期望的拉伸强度和伸长率的膜。例如, 具有较高 T_g 的聚合物与具有较低 T_g 的聚合物的混合比率一般优选地在 10:90 到 90:10 的范围内, 更优选地在 20:80 到 90:10 范围内, 并且最优选地在 30:70 到 90:10 范围内。以含有较大量的较高 T_g 的聚合物为优选。

[0016] 此外, 还可通过加入多官能 (甲基) 丙烯酸酯单体或低聚物自由地调整拉伸强度和伸长特性。这种多官能 (甲基) 丙烯酸酯单体或低聚物可以通过用紫外光照射而掺入到聚合物中。多官能 (甲基) 丙烯酸酯单体或低聚物的实例包括二 (甲基) 丙烯酸酯, 例如己二醇二 (甲基) 丙烯酸酯; 聚烷二醇二 (甲基) 丙烯酸酯, 例如聚乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯; 多官能 (甲基) 丙烯酸酯, 例如二 (甲基) 丙烯酸酯改性的双酚 A、羟基特戊酸新戊二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇聚 (甲基) 丙烯酸酯和二季戊四醇聚 (甲基) 丙烯酸酯; 以及环氧基 (甲基) 丙烯酸酯和氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯, 例如乙二醇二缩水甘油基醚的 (甲基) 丙烯酸加合物和甘油二缩水甘油基醚的 (甲基) 丙烯酸加合物。

[0017] 第一方面, 这些聚合物可通过产生自由基的基团交联, 或者第二方面, 这些聚合物通过羟基与聚异氰酸酯的反应来交联。通过交联这些聚合物而形成网状结构, 从而有助于改善其在低温下的伸长特性。

[0018] 对于本发明的 (甲基) 丙烯酸膜来说, 拉伸断裂强度优选地为 3MPa 或更高, 更优选地为 10MPa 或更高, 并且最优选地为 20MPa 或更高。当拉伸断裂强度小于 3MPa 时出现的问题是, 所得到的膜可能会在被粘合到粘附体上时断裂, 或者在复位操作 (repositioning

operation) 期间膜将伸长并且发生变形。对于本发明的(甲基)丙烯酸膜来说,伸长率优选地为 20% 或更高,更优选地为 50% 或更高,并且最优选地为 75% 或更高。当伸长率小于 20% 时出现的问题是,所得到的膜可能会在被粘合到粘附体上时断裂。这些伸长率值还增强标记膜被粘附于弯曲基底和三维形状的基底的能力。

[0019] 标记膜中的(甲基)丙烯酸膜具有一个前表面和一个背面,并且在前表面上接受色粉,例如墨粉或墨图像(ink image)。为了防止墨粉脱落,可以在所述膜的前表面上设置保护膜来覆盖色粉。在这种情况下,墨粉形成透过保护膜的可见图像。还可通过在(甲基)丙烯酸膜的表面上设置接受层来增强墨粉与(甲基)丙烯酸膜之间的粘附力。

[0020] 在(甲基)丙烯酸膜的背面设有粘合剂层。所述粘合剂层通常形成平坦的粘合剂表面,但它也可以具有不平的粘合剂表面。在粘合剂层的不平的粘合剂表面上,形成一个凸起部分和包围该凸起部分的凹进部分,并且当粘合剂层最初粘结于粘附体时,粘合剂表面的凹进部分与粘附体表面之间的间隔限定与外部连通的连通通道。可在粘合剂表面上设置一些颗粒以降低或消除在极轻压力下的粘附力。

[0021] 色粉通常是一种墨粉或墨料。墨粉包括粘结剂用树脂以及分散于粘结剂树脂中的颜料。所述粘结剂树脂由包括一种或多种物质的混合物构成,所述一种或多种物质选自氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、丙烯酸树脂和聚酯树脂。

[0022] 保护膜具有透光性。透光率通常是 60% 或更高,优选地为 70% 或更高,并且特别优选地为 80% 或更高。本文所用的术语“透光率”是指借助于分光光度计或色度计(也用作光度计),使用 550nm 波长的光测量的整个光透射。

[0023] 所述保护膜优选地由具有高透明度的树脂膜制成。所述树脂膜的树脂包括例如氟树脂、邻苯二甲酸酯聚酯(例如 PET 和 PEN)、丙烯酸树脂和耐石油树脂。氟树脂是一种由氟单体聚合得到的聚合物。氟单体包括例如氟乙烯单体,例如偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯和三氟氯乙烯。可混合一种或多种可共聚单体,这些可共聚单体除氟单体外,还选自:甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯和甲基丙烯酸丁酯;和丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯和丙烯酸丁酯。保护膜也可由通过将氟树脂与丙烯酸树脂掺合得到的树脂组合物制成。保护膜的厚度通常在 5 到 120 μm 范围内,并且优选地在 10 到 100 μm 范围内。

[0024] 保护膜的粘合剂层通常用于将保护膜粘结到(甲基)丙烯酸膜。保护膜的粘合剂层中的粘合剂不受特别限制,但通常是压敏粘合剂。压敏粘合剂可令人满意地适形于(甲基)丙烯酸膜表面上由色粉或墨粉形成的不均匀,由此有可能使保护膜与(甲基)丙烯酸膜彼此紧密接触,不会在其间留下气泡,因为气泡可能降低可见度。保护膜的粘合剂层的厚度通常在 15 到 100 μm 范围内,并且优选地在 25 到 80 μm 范围内。

[0025] 构成接受层的树脂不受特别限制,并且可以使用丙烯酸聚合物、聚烯烃、聚乙酸乙烯酯、苯氧树脂或表现出接受体特性的其他类似材料。构成接受层的树脂的玻璃化转变温度通常在 0°C 到 100°C 范围内。当接受层的玻璃化转变温度过高时,墨粉的可转移性(transferrability)降低,并且无法获得清晰图像。此外,当接受层的玻璃化转变温度过高时,可能会降低整个标记膜的柔性。所述接受层的玻璃化转变温度优选地被调整到 0°C 或更高,以有效降低接受色粉的表面在正常温度下的粘着力。由此有可能有效防止标记膜前驱物和接受板在施用保护膜之前粘在一起。因此,在以卷材形式储存之后,该卷材在展开时可

容易地使用。接受层的厚度通常在 2 到 50 μm 范围内,并且优选地在 5 到 40 μm 范围内。

[0026] 粘合剂层中的粘合剂不受特别限制,并且通常是压敏粘合剂。作为压敏粘合剂层,例如优选地使用单层的压敏粘合剂膜或包括两个压敏层的双重涂布的粘合剂板。

[0027] 粘合剂层可通过涂布含有粘合剂聚合物的粘合剂膜制成。优选地,所述粘合剂包含粘合剂聚合物和交联剂。本文所用的术语“粘合剂聚合物”是指一种在正常温度(约 25 $^{\circ}\text{C}$)下表现出粘附性的聚合物。所述粘合剂聚合物可为例如丙烯酸聚合物、聚氨基甲酸酯、聚烯烃和聚酯。

[0028] 当在使粘合剂聚合物交联的情况下使用交联剂时,交联剂的量视所用交联剂而变化,但以粘合剂聚合物为 100 重量份计,通常在 0.02 到 2 重量份范围内,并且优选地在 0.03 到 1 重量份范围内。

[0029] 粘合剂层的玻璃化转变温度(T_g)优选地在 -50 $^{\circ}\text{C}$ 到 0 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,并且更优选地在 -45 $^{\circ}\text{C}$ 到 -5 $^{\circ}\text{C}$ 范围内。当粘合剂层的 T_g 过高时,膜与粘附体在较冷温度下可能很难形成粘结。另一方面,如果粘合剂层的 T_g 过低,那么当标记膜以卷材形式储存时,粘合剂会从卷材的侧面部分渗出,并且可能粘住相互接触的标记膜。 T_g 是一个由 $\tan \delta$ 测定的值,而 $\tan \delta$ 是使用动态粘弹性测量装置(流变科学公司(Rheometrics Scientific Inc.) RDA-II)测量的。进行这一测量的条件可为 1 弧度/秒(扭转模式)的剪切速率、-60 $^{\circ}\text{C}$ 到 100 $^{\circ}\text{C}$ 的加热范围以及 5 $^{\circ}\text{C}$ /秒的加热速率。试样的厚度通常为 1 到 2mm。

[0030] 粘合剂膜的厚度通常在 5 到 100 μm 范围内,优选地在 20 到 80 μm 范围内,并且更优选地在 25 到 50 μm 范围内。只要不损害本发明的效果,可添加添加剂,例如增粘剂、弹性微球、粘合剂聚合物微球、结晶聚合物、无机粉末和紫外线吸收剂。

[0031] 粘合剂层通常具有一个平坦的粘合剂表面,但也可具有不平的粘合剂表面或结构化表面。

[0032] 标记膜可通过以下方式制造。首先,制备上文提到的(甲基)丙烯酸膜。在标记膜包括接受层的情况下,所述接受层形成在衬垫上,并且(甲基)丙烯酸膜随后形成于带衬垫的接受层上。在这种情况下,只要不损害本发明的效果,可以在(甲基)丙烯酸膜与接受层之间设置另一个层,例如底涂层或粘合剂层。

[0033] 粘合剂层可与(甲基)丙烯酸膜的背面紧密接触。将含有粘合剂的涂布溶液施用到衬垫的隔离表面上并且干燥,形成带有衬垫的粘合剂层,接着将带有衬垫的粘合剂层层压在(甲基)丙烯酸膜的背面上,由此使粘合剂层与(甲基)丙烯酸膜的背面紧密接触。

[0034] 在(甲基)丙烯酸膜的表面上形成图像,并且任选在该图像上设置保护膜,从而使标记膜的准备得以完成。

[0035] 标记膜的厚度通常在 30 到 200 μm 范围内,例如在 50 到 100 μm 范围内。当厚度过小时,机械强度降低,并且在将标记膜粘结于粘附体之后再剥离时,标记膜可能会破裂。另一方面,当厚度过大时,标记膜的柔性可能会减小。

[0036] 实例

[0037] 这些实例仅仅用于示例性目的,并且无意于限制附带的权利要求书的范围。除非另外指明,否则实例以及说明书余下部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。

[0038] 材料

	MMA	甲基丙烯酸甲酯; Acryester™ M, 日本三菱人造丝公司 (Mitsubishi Rayon Company, Limited, Japan)。
	BMA	甲基丙烯酸正丁酯; Acryester™ NB, 日本三菱人造丝公司 (Mitsubishi Rayon Company, Limited, Japan)。
	EHMA	甲基丙烯酸 2-乙基己酯 Acryester™ EH, 日本三菱人造丝公司 (Mitsubishi Rayon Company, Limited, Japan)。
	MA	丙烯酸甲酯; 日本和光纯药工业株式会社 (Wako Pure Chemical Industries, Limited, Japan)。
	CHA	丙烯酸环己酯; Viscoat™ #155, 日本大阪有机化学工业公司 (Osaka Organic Chemical Industry, Limited, Japan)。
	BA	丙烯酸正丁酯; 日本三菱化学公司 (Mitsubishi Chemical Corporation, Japan)。
	EA	丙烯酸乙酯; 日本和光纯药工业株式会社 (Wako Pure Chemical Industries, Limited, Japan)。
[0039]	2-MTA	丙烯酸 2-甲氧基乙酯; (2-MTA, 日本大阪有机化学工业公司 (Osaka Organic Chemical Industry, Limited, Japan)。
	MAA	甲基丙烯酸; 日本三菱人造丝公司 (Mitsubishi Rayon Company, Limited, Japan)。
	AA	丙烯酸; 日本东亚合成株式会社 (Toagosei Company, Limited, Japan)。
	DMAA	N,N-二甲基丙烯酰胺; 日本兴人株式会社 (Kohjin Company, Limited, Japan)。
	DEAA	二乙基丙烯酰胺; 日本兴人株式会社 (Kohjin Company, Limited, Japan)。
	NIPAM	N-异丙基丙烯酰胺; 日本兴人株式会社 (Kohjin Company, Limited, Japan)。
	DAAM	二丙酮丙烯酰胺; 日本化成株式会社 (Nippon Kasei Chemical Company, Limited, Japan)。
	V-65	偶氮双(2,4-二甲基戊腈); 日本和光纯药工业株式会社 (Wako Pure Chemical Industries, Limited, Japan)。
	V-601	二甲基-2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯); 日本和光纯药工业株式会社 (Wako Pure Chemical Industries, Limited, Japan)。
	EtAc	乙酸乙酯
[0040]	MEK	甲基-乙基-酮
	MIBK	甲基-异丁基-酮

[0041] 测试方法

[0042] 玻璃化转变温度(Tg) - 方法 1:硬(高 Tg) 聚合物

[0043] 用 Comma 涂布机将聚合物溶液样品涂布到 38 微米厚经过剥离处理的聚酯膜 (Purex™ A-71; 杜邦帝人薄膜日本有限公司 (Teijin DuPont Films Japan Limited)) 上, 并在烘箱中于 80℃ 下干燥 10 分钟, 随后在 150℃ 下干燥 10 分钟。涂布条件受到控制, 得到 50 微米的干燥膜厚度。使用流变动态分析仪 (RSA-III; 流变科学公司 (Rheometric Scientific Incorporated)) 按以下设置, 来评估 15 毫米 (mm) 长并 10mm 宽的干燥膜样品的动态粘弹性: 张力模式为 10.0Hz, 温度范围为 0℃ 到 150℃, 并且加热速率为 5.0℃ / 分钟。Tg 定义为 $\tan \delta$ (损耗模量 E'' / 储能模量 E') 的峰值。

[0044] 玻璃化转变温度(Tg) - 方法 2:软(低 Tg) 聚合物

[0045] 用 Comma 涂布机将聚合物溶液样品涂布到 38 微米厚经过剥离处理的聚酯膜 (Purex™ A-71; 杜邦帝人薄膜日本有限公司 (Teijin DuPont Films Japan Limited)) 上,

并在烘箱中于 80℃ 下干燥 10 分钟。涂布条件受到控制,得到 50 微米的干燥膜厚度。随后,层压干燥的聚合物膜,得到高度为 3.0mm 的叠层,并且冲切出直径为 8.0mm 的圆柱形样品。使用流变动态分析仪(RSA-III;流变科学公司(Rheometric Scientific Incorporated))按以下设置,来评估此样品的动态粘弹性:压缩模式为 10.0Hz,并且温度范围为 -60℃ 到 100℃,加热速率为 5.0℃ / 分钟。Tg 定义为 $\tan \delta$ (损耗模量 E'' / 储能模量 E') 的峰值。

[0046] 分子量

[0047] 借助凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC),采用装备有折射率型检测器的 HP-1090 SERIES II 仪器(由日本安捷伦科技公司(Agilent Technologies Japan)制造),使用以下参数来测量重均分子量(M_w)和数量平均分子量(M_n):PL gel MIXED-Bx2(300mm × 7.5mm, 内径 5mm)柱(由聚合物实验室(Polymer Laboratories)制造的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物柱),四氢呋喃(THF)溶剂,流速为 1.0mL/min,样品浓度为 0.1%[w/v],注射体积为 100 微升,室温,针对聚苯乙烯进行校准。还计算了多分散性指数(polydispersity index)。

[0048] 拉伸强度和伸长率 - 方法 1

[0049] 将硬(高 Tg)聚合物与软(低 Tg)聚合物的溶液共混物涂布到 Purex™ A-71 上,并在烘箱中于 80℃ 下干燥 10 分钟,随后在 150℃ 下干燥 10 分钟。涂布条件受到控制,得到 50 微米的干燥膜厚度。根据 JIS-K-7161 “Plastics-Determination of tensile properties”(塑料-拉伸特性的测定)和 JIS-K-7127 “Plastics-Determination of tensile properties-Part 3:Test conditions for films and sheets”(塑料-拉伸特性的测定第 3 部分:薄膜和薄片的测试条件)中所述的方法,使用由日本 Orientec 公司制造的 TENSILON RTC-1325A 拉伸测试机按以下参数评估所得干燥的膜的拉伸强度和伸长率:标距为 50.0mm,拉伸分离速率(tensile separation rate)为 300mm/min,具有 12.0mm 宽度和 0.05mm 厚度的如 JIS-K-7127 中所述的 2 型试样,并且测试温度为 25℃。断裂拉伸强度以 $T=F/A$ 计算,单位兆帕(MPa),其中 F 是断裂时的拉力(单位:牛顿),并且 A 是横截面积 A (单位平方毫米, mm^2)。断裂伸长率(以 % 表示)以 $E=[(L1-L0)/L0] \times 100$ 计算,其中 E 是伸长率(以 % 表示),L1 是断裂时的标距(单位:mm),并 L0 是初始标距(50.0mm)。

[0050] 硬聚合物与软聚合物的共混物的相容性

[0051] 通过目测观察来确定硬(高 Tg)聚合物与软(低 Tg)聚合物的共混物的相容性。如果如测试方法“拉伸强度和伸长率”中所述制备的共混物的干燥的膜表现出光学清晰度,那么判断这种膜具有可接受的相容性(“OK”)。看起来模糊(表明相分离)的膜则被判断为不可接受的(“NG”)。

[0052] 喷墨图像的质量

[0053] 使用溶剂喷墨印刷机(XC540,由设于日本静冈县滨松市北区新都田 1-6-4 的罗兰 DG 公司(Roland DG Corporation, 1-6-4, Shinmiyakoda, Kita-Ward, Hamamatsu-City, Shizuoka-Prefecture, Japan)制造)将溶剂喷墨图像印刷到实例 1 中所述的透明喷墨接受体上。使用由罗兰 DG 公司提供的 ECO-SOL MAX 墨料。印刷条件如下。六种颜色(青、品红、黄、黑、浅青、浅品红)、双重模式、高图像质量模式(720dpi 和 1440dpi),变点 A。印刷 300% 滴墨密度的彩条和图像。印刷速度为约 3 米 / 小时。台板温度为约 40℃。通过目测检查来判断图像质量和色密度。将图像质量和色密度指定为“良好”或“差”。

[0054] 再加工性

[0055] 切割得到 150mm 长和 70mm 宽的试样。在 23℃ 下,使用由设于日本神奈川县平塚市大神 3233-1 的 Paltec 公司(Paltec Company, 3233-1, Ohkami, Hiratsuka-City, Kanagawa-Prefecture, Japan)提供的塑料制刮浆板施用试样,其中粘合剂层与漆有三聚氰胺的面板接触。随后迅速用手将试样剥落。如果能够容易地将试样移除而不破坏膜,就将该试样评为“良好”。如果由于膜破裂无法移除试样,就将该试样评为“差”。

[0056] 屈服强度、伸长率 - 方法 2

[0057] 切割得到 25mm 宽和 150mm 长的试样。在 20℃ 下,屈服强度和伸长率均使用“TENSILON”拉伸测试机,按 300mm/min 夹具分离速率(jaw separation rate)和 100mm 标距来测量。

[0058] 聚合物的制备和评估

[0059] 硬(高 T_g) 聚合物溶液 H1-H6、H8 和 H9 的制备和评估

[0060] 将表 1:“硬(高 T_g)(甲基)丙烯酸系聚合物的制备”中所示量的单体以及 0.6 重量份(parts by weight)V-601 引发剂添加到 150 重量份乙酸乙酯中。随后用氮气吹扫混合物,并在 65℃ 下进行溶液聚合,持续 24 小时。测定所得聚合物的官能团类型和含量(摩尔 %)、玻璃化转变温度(T_g)(测试方法 1)、分子量以及多分散性指数,并示出于下表 1 中。

[0061] 硬(高 T_g) 聚合物溶液 H7 的制备和评估

[0062] 使用与关于 H1 所述相同的方法制备聚合物溶液 H7,但存在以下改动。所用乙酸乙酯的量为 255 重量份,采用 0.2 重量份 V-65 引发剂,并且反应条件是 50℃ 持续 24 小时。所得聚合物的特性示出于下表 1 中。

[0063] 软(低 T_g) 聚合物溶液 S1-S7 和 S9-S14 的制备和评估

[0064] 将表 2:“软(低 T_g) 丙烯酸聚合物的制备”中所示量的单体以及 0.2 重量份 V-65 引发剂添加到 163 重量份乙酸乙酯与 70 重量份 2-丁酮的溶剂混合物中。随后用氮气吹扫混合物,并且在 50℃ 下进行溶液聚合,持续 24 小时。测定所得聚合物的官能团类型和含量(摩尔 %)、玻璃化转变温度(T_g)(测试方法 2)、分子量和多分散性指数,并示出于下表 2 中。

[0065] 软(低 T_g) 聚合物溶液 S8 的制备和评估

[0066] 使用与关于 S1 所述相同的方法,利用以下条件制备聚合物溶液 S8。使用 186 重量份乙酸乙酯作为溶剂。所得聚合物的特性示出于下表 2 中。

[0067] 表 1:硬(高 T_g)(甲基)丙烯酸系聚合物的制备和评估

[0068]

硬 聚合物	组成 (重量%)	官能团	官能团的摩尔比 (摩尔%)	Tg (°C)	重均分子量 (Mw/Mn)
H-1	MMA/BMA/MAA (40:54:6)	羧基	8.2	102	1.6×10^5 (Mw/Mn = 2.4)
H-2	MMA/BMA/MAA (60:34:6)	羧基	7.7	110	1.5×10^5 (Mw/Mn = 2.3)
H-3	BMA/MAA (94:6)	羧基	9.5	89	1.7×10^5 (Mw/Mn = 2.5)
H-4	MMA/EHMA/MA A (60:34:6)	羧基	8.3	110	1.6×10^5 (Mw/Mn = 2.4)
H-5	MMA/BMA/MAA (40:56:4)	羧基	5.5	100	1.6×10^5 (Mw/Mn = 2.3)
H-6	MMA/BMA/MAA (40:50:10)	羧基	13.4	118	1.7×10^5 (Mw/Mn = 2.5)
H-7	MA/CHA/AA (60:34:6)	羧基	8.4	48	1.0×10^6 (Mw/Mn = 4.6)
H-8	MMA/BMA/DMA A (40:45:15)	酰胺	17.4	90	1.6×10^5 (Mw/Mn = 2.3)
H-9	MMA/BMA/DMA A (40:35:25)	酰胺	28.1	98	1.9×10^5 (Mw/Mn = 2.3)

[0069] 表 2 : 软(低 Tg) 丙烯酸聚合物的制备和评估

[0070]

软 聚合物	组成 (重量%)	官能团	官能团的摩尔比 (摩尔%)	Tg (°C)	重量平均 分子量 (Mw/Mn)
S-1	BA/DMAA (95:5)	酰胺	6.4	-27	4.0×10^5 (Mw/Mn = 3.9)
S-2	BA/DMAA (90:10)	酰胺	12.6	-21	3.9×10^5 (Mw/Mn = 3.9)
S-3	BA/DMAA (85:15)	酰胺	18.6	-12	3.6×10^5 (Mw/Mn = 3.8)
S-4	BA/DMAA (80:20)	酰胺	24.4	-4	3.7×10^5 (Mw/Mn = 4.0)

[0071]

S-5	BA/DMAA (75:25)	酰胺	30.1	1	3.5×10^5 (Mw/Mn = 3.6)
S-6	BA/DMAA (70:30)	酰胺	35.7	7	3.3×10^5 (Mw/Mn = 3.7)
S-7	MA/DMAA (85:15)	酰胺	13.3	30	3.6×10^5 (Mw/Mn = 3.6)
S-8	EA/DMAA (85:15)	酰胺	14.1	11	8.4×10^5 (Mw/Mn = 4.7)
S-9	2-MTA/DMAA (85:15)	酰胺	18.8	-8	3.4×10^5 (Mw/Mn = 3.8)
S-10	BA/DAAM (77.5:22.5)	酰胺	18.0	-8	3.6×10^5 (Mw/Mn = 4.0)
S-11	BA/DAAM (70:30)	酰胺	24.5	1	3.9×10^5 (Mw/Mn = 4.1)
S-12	BA/NIPAM (82:18)	酰胺	20.0	1	4.0×10^5 (Mw/Mn = 4.0)
S-13	BA/DEAA (82:18)	酰胺	18.1	-14	3.8×10^5 (Mw/Mn = 3.8)
S-14	BA/AA (94:6)	羧基	10.8	-19	4.4×10^5 (Mw/Mn = 3.9)

[0072] 共混聚合物的制备和评估

[0073] 通过混合下表 3 中所示的不同量的不同聚合物溶液来制备硬(高 T_g) 聚合物与软(低 T_g) 聚合物的共混物,由此得到指定的聚合物比率。使用共混溶液来制备干燥膜,并且评估拉伸强度和伸长率(方法 1) 以及相容性。

[0074] 表 3:共混聚合物的制备和评估

[0075]

实例	聚合物	硬 (高 Tg) 聚合物 官能团	摩尔%	Tg (°C)	聚合物	软 (低 Tg) 聚合物 官能团	摩尔%	Tg (°C)	聚合物 比率 H:S	相容性	拉伸强度 (MPa)	拉伸伸长 率 (%)
CE1	H-1	羧基	8.2	102	S-1	酰胺	6.4	-27	100:70	NG	太易碎, 未测试	
1	H-1	羧基	8.2	102	S-2	酰胺	12.6	-21	100:70	OK	20.2	232
2	H-1	羧基	8.2	102	S-3	酰胺	18.6	-12	100:70	OK	24.2	213
3	H-1	羧基	8.2	102	S-4	酰胺	24.4	-4	100:70	OK	31.9	55
4	H-1	羧基	8.2	102	S-5	酰胺	30.1	1	100:70	OK	35.9	32
5	H-1	羧基	8.2	102	S-6	酰胺	35.7	7	100:70	OK	37.2	20
CE2	H-1	羧基	8.2	102	S-3	酰胺	18.6	-12	100:30	OK	21.6	6
6	H-1	羧基	8.2	102	S-3	酰胺	18.6	-12	100:50	OK	36.3	35
7	H-1	羧基	8.2	102	S-3	酰胺	18.6	-12	100:70	OK	24.2	213
8	H-1	羧基	8.2	102	S-3	酰胺	18.6	-12	100:100	OK	10.7	272
CE3	H-1	羧基	8.2	102	S-3	酰胺	18.6	-12	100:120	OK	7.3	351
CE4	H-1	羧基	8.2	102	S-7	酰胺	13.3	30	100:70	OK	41.3	13
9	H-1	羧基	8.2	102	S-8	酰胺	14.1	11	100:70	OK	42.5	70
10	H-1	羧基	8.2	102	S-9	酰胺	18.8	-8	100:70	OK	27.4	80
11	H-1	羧基	8.2	102	S-10	酰胺	18.0	-8	100:70	OK	22.6	243
12	H-1	羧基	8.2	102	S-11	酰胺	24.5	1	100:70	OK	32.1	41
13	H-1	羧基	8.2	102	S-12	酰胺	20.0	1	100:70	OK	27.1	57
14	H-1	羧基	8.2	102	S-13	酰胺	18.1	-14	100:70	OK	21.3	229
15	H-2	羧基	7.7	110	S-3	酰胺	18.6	-12	100:70	OK	35.1	37
16	H-3	羧基	9.5	89	S-3	酰胺	18.6	-12	100:50	OK	15.2	340
17	H-4	羧基	8.3	110	S-3	酰胺	18.6	-12	100:70	OK	31.6	37
18	H-5	羧基	5.5	100	S-3	酰胺	18.6	-12	100:70	OK	20.5	160
19	H-6	羧基	13.4	118	S-3	酰胺	18.6	-12	100:70	OK	34.7	20
CE5	H-7	羧基	8.4	48	S-3	酰胺	18.6	-12	100:50	OK	7.2	286
20	H-8	酰胺	17.4	90	S-14	羧基	10.8	-19	100:50	OK	20.8	143
21	H-9	酰胺	28.1	98	S-14	羧基	10.8	-19	100:50	OK	24.9	186

[0076] 实例 22-30 和比较例 6

[0077] 如表 4 中所述混合各聚合物溶液。检查澄清度以确定相容性。当认为溶液澄清时，

判断相容性为良好。利用刮刀式涂布机将共混聚合物溶液涂布到 50 微米的聚酯隔离膜上。随后,将这一涂层在 95℃ 下干燥 3 分钟,并且在 155℃ 下干燥 2 分钟。干燥后,获得 50 微米的透明丙烯酸膜层。使用测试方法 2 评估所述膜的屈服强度和伸长率。结果描述于下表 5 中。

[0078] 将发粘聚合物(BA:AA=96:4, Mw 为 580,000, Tg 为 -50℃, 含 42% 固体的 EtAc/ 甲苯)与交联剂 1 掺合并加以混合,形成粘合剂化合物。发粘聚合物与交联剂的比率以重量计为 100:0.2。利用刮刀式涂布机将粘合剂化合物涂布到具有以下结构的隔离衬垫上:硅酮隔离层 / 聚乙烯膜层 / 纸芯层 / 聚乙烯膜层。涂层在 90℃ 下被干燥并交联 5 分钟。干燥后,获得 30 μm 粘合剂层。随后将所述丙烯酸粘合剂与膜层压在一起。评估各实例的喷墨图像质量和再加工性。结果描述于下表 5 中。

[0079] 聚合物的制备和评估

[0080] 聚合物溶液 H10-H14 和 S15-S17

[0081] 的制备和评估通过使用表 4 所示单体和比率进行溶液聚合,来制备各聚合物。发现聚合物溶液的共混物都具有良好相容性。官能团类型、玻璃化转变温度为按 FOX 法则得到的计算值,所得聚合物的重均分子量如上文所述测定,示出于下表 4 中。

[0082] 表 4:聚合物的制备和评估

[0083]

聚合物	组成(重量%)	官能团	Mw	Tg (°C)	固体 (%)	溶剂
H-10	MMA:BMA:MAA (48:46:6)	羧基	690,000	63	20	MEK
H11	MMA:BMA:MAA (48:46:6)	羧基	360,000	63	26	MEK
H12	MMA:BMA:MAA (48:46:6)	羧基	180,000	63	35	MEK
H13	MMA:BMA:MAA (48:46:6)	羧基	70,000	63	20	MEK
H-14	MMA:BMA:MAA (60:34:6)	羧基	120,000	72	40	EtAc
S15	BA:DMAA (85:15)	酰胺	360,000	-40	30	70% EtAc: 30% MEK
S16	BA:DAAM (70:30)	酰胺	360,000	-26	30	EtAc

[0084]

S17	BA:DMAA (90:10)	酰胺	580,000	-45	30	70% EtAc: 30% MEK
交联剂 1	双酰胺, (1,1'-异邻苯二甲酰基-双(2-甲基氮丙啶))	**	**	5	5	甲苯
交联剂 2	环氧树脂, E-AX, 由综研化学株式会社(Soken chemical)制造	**	**	**	5	甲苯

[0085] 实例 24

[0086] 制备颜料预混合物,其包含 H-1/TiO₂ (以 TiPureR960 购自杜邦公司(DuPont)) / 甲基-异丁基-酮(MIBK)=10:50:40 (以重量计)。用油漆振荡器(Thinky 提供的 ARE250)

将所述丙烯酸树脂化合物混合 10 分钟。硬聚合物 1、软聚合物 1 与 TiO₂ 的比率以重量计为 100:100:50。判断所述聚合物和颜料的相容性为“良好”。

[0087] 利用刮刀式涂布机将所述聚合物溶液涂布到 50 μm 聚酯隔离膜上。然后干燥并交联所述涂层,在 95℃ 下进行 3 分钟并在 155℃ 下进行 2 分钟。干燥后,获得 50 μm 的丙烯酸膜层。随后,将所述白色膜和与实例 22 相同的粘合剂层压在一起。

[0088] 实例 30

[0089] 实例 30 与实例 22 相同,但制备粘合剂时添加有交联剂 2。S15 与交联剂 2 的比率以重量计为 100:3,其中交联剂比率为 9。

[0090] 在 180℃ 下使实例 22 到 30 热老化 30 分钟。之后,未观察到膜变白和变黄。

[0091] 表 5:共混聚合物的制备和评估

[0092]

实例	硬聚 合物	Mw	软聚 合物	聚合物比率 H:S (w:w)	喷墨图 像质量	再加 工性	屈服点 (N/25mm)	伸长率 (%)
22	H-1	690.00 0	S-15	100:100	良好	良好	13	122
23	H-1	690.00 0	S-15	100:70	良好	良好	18	151
24	H-1	690.00 0	S-15	100:100	良好	良好	10	188
25	H-2	180,00 0	S-15	100:70	良好	良好	29	159
26	H-3	690.00	S-15	100:70	良好	良好	31	89

[0093]

27	H-1	690.00 0	S-16	100:100	良好	良好	20	215
28	H-1	690.00 0	S-16	100:120	良好	良好	21	96
29	H-1	690.00 0	S-17	100:100	良好	良好	15	119
30	H-5	120,00 0	S-15	100:100	良好	良好	13	122
CE6	H-4	70,000	S-15	100:70	差	差	21	31

[0094] 在不脱离本发明的精神和范围的前提下,对本发明的各种修改和更改对于本领域技术人员将是显而易见的。