



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107108922 B

(45)授权公告日 2020.08.18

(21)申请号 201580066641.X

(22)申请日 2015.12.07

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107108922 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(30)优先权数据
62/088,945 2014.12.08 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.06.07

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/064215 2015.12.07

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/094277 EN 2016.06.16

(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 J·E·贾诺斯基 A·F·舒尔茨
K·R·里昂 R·S·斯蒂尔曼

K·M·莱万多夫斯基

C·E·利普斯科布 T·R·霍布斯

A·L·韦克尔 J·塞斯

D·D·凡斯勒 阿部秀俊

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 陈长会 黄海波

(51)Int.Cl.

C08J 5/18(2006.01)

C08L 33/08(2006.01)

C08L 29/14(2006.01)

B32B 27/08(2006.01)

(56)对比文件

WO 2014050746 A1,2014.04.03,

WO 2014156214 A1,2014.10.02,

CN 101522790 A,2009.09.02,

US 2011076613 A1,2011.03.31,

审查员 韩晓洁

权利要求书2页 说明书21页

(54)发明名称

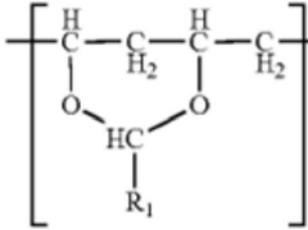
丙烯酸聚乙烯醇缩醛膜和组合物

(57)摘要

本发明描述了一种膜,该膜包含(甲基)丙烯酸聚合物和聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂。在一些实施方案中,该膜具有范围为30°C至60°C的玻璃化转变温度(即T_g)。在一些实施方案中,该膜具有至少20%或更大的凝胶含量。在一些实施方案中,该膜具有至少175%的断裂伸长率。该膜由于制备膜的方法而通常包含光引发剂。该膜可为单片膜或多层膜的层。

1. 一种膜,所述膜包含:

(甲基)丙烯酸聚合物和包含具有下式的聚合单元的聚乙烯醇缩醛树脂



其中R₁为氢或C1-C7烷基基团;以及

至少10重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,所述单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体具有小于0℃的玻璃化转变温度T_g;

其中所述膜具有通过ASTM D3418-12差示扫描量热法测量的范围为30℃至60℃的单个玻璃化转变温度T_g。

2. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜包含不大于60重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,所述单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体具有小于0℃的T_g。

3. 根据权利要求1所述的膜,其中所述单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体具有小于-10℃的T_g。

4. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜包含总碳含量的至少10重量%的生物基含量。

5. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜包含(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,所述(甲基)丙烯酸烷基酯单体具有含8个碳原子的烷基基团。

6. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜还包含至多35重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,所述单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体具有大于40℃的T_g。

7. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜还包含至少10重量%并且不大于65重量%的极性单体的聚合单元。

8. 根据权利要求7所述的膜,其中极性单体选自酸官能单体、羟基官能单体、含氮单体以及它们的组合。

9. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜包含聚乙烯醇缩丁醛。

10. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜包含5重量%至30重量%的聚乙烯醇缩醛树脂。

11. 根据权利要求1所述的膜,其中所述聚乙烯醇缩醛树脂具有范围为10至30的聚乙烯醇含量。

12. 根据权利要求1所述的膜,其中所述聚乙烯醇缩醛树脂具有范围为60℃至75℃的玻璃化转变温度。

13. 根据权利要求1所述的膜,其中所述聚乙烯醇缩醛树脂具有范围为20,000g/mol至75,000g/mol的平均分子量M_w。

14. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜还包含多官能交联剂的聚合单元,其中所述交联剂包含选自(甲基)丙烯酸酯、烯基和羟基反应性基团的官能团。

15. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜还包含不大于25重量%的量的添加剂。

16. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜包含光引发剂。

17. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜包含不大于10重量%的甲基丙烯酸酯单体的聚合单元。

18. 根据权利要求1所述的膜,其中所述(甲基)丙烯酸聚合物为无规共聚物。

19. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜为单片膜。

20. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜为多层膜的膜层。

21. 根据权利要求20所述的膜,其中所述多层膜还包括第二膜层,所述第二膜层包含(甲基)丙烯酸聚合物和聚乙烯醇缩醛树脂,其中所述第二膜层具有小于30°C的T_g。

22. 根据权利要求21所述的膜,其中所述第二膜层为可热粘结的。

23. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜具有至少20%的凝胶含量。

24. 根据权利要求1-23中任一项所述的膜,其中所述膜具有至少175%的断裂伸长率。

25. 根据权利要求1-23中任一项所述的膜,其中所述膜具有根据ASTM D-882-10以300mm/分钟的速率测定的10MPa至50MPa的拉伸强度。

26. 根据权利要求1-23中任一项所述的膜,其中所述膜在12英寸/分钟剥离速率下对玻璃的180度剥离粘附值为2盎司/英寸或更低。

70°C、大于或等于-60°C、或大于或等于-50°C。

[0011] 低T_g单体可具有下式

[0012] $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1\text{C}(\text{O})\text{OR}^8$

[0013] 其中R¹为H或甲基,并且R⁸为具有1至22个碳的烷基或具有2至20个碳和1至6个选自氧或硫的杂原子的杂烷基。该烷基或杂烷基基团可为直链的、支链的、环状的或它们的组合。

[0014] 示例性低T_g单体包括例如丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-甲基丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸4-甲基-2-戊酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-辛酯、丙烯酸异辛酯(T_g=-70°C)、丙烯酸异壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异十三烷基酯、丙烯酸十八烷基酯和丙烯酸十二烷基酯。

[0015] 低T_g杂烷基丙烯酸酯单体包括但不限于丙烯酸2-甲氧基乙酯和丙烯酸2-乙氧基乙酯。

[0016] 在一些实施方案中,该膜和组合物包含至少一种低T_g单体的聚合单元,该低T_g单体具有含6至20个碳原子的烷基基团。在一些实施方案中,该低T_g单体具有含7或8个碳原子的烷基基团。示例性单体包括但不限于(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸异癸酯以及(甲基)丙烯酸月桂酯。

[0017] 在一些实施方案中,该单体为(甲基)丙烯酸与衍生自可再生来源的醇的酯。用于确定材料是否衍生自可再生资源的合适技术是通过根据ASTM D6866-10的¹⁴C分析,如US2012/0288692中所描述的。ASTM D6866-10的应用得出“生物基含量”是建立在与放射性碳年代测定法相同的概念上,而无需使用年代公式。通过得出未知样本中的有机放射性碳(¹⁴C)的量对现代参考标准物的量的比率而执行分析。比率以单位“pMC”报告为百分比(现代碳百分比)。

[0018] 衍生自可再生来源的一种合适的单体为(甲基)丙烯酸2-辛酯,如可通过常规技术从2-辛醇和(甲基)丙烯酰衍生物诸如酯、酸和卤酰进行制备。2-辛醇可通过用氢氧化钠处理衍生自蓖麻油的蓖麻酸(或其酯或卤酰),之后将其从副产物癸二酸中蒸馏出而制备。可再生的其它(甲基)丙烯酸酯单体为衍生自乙醇和2-甲基丁醇的那些。在一些实施方案中,使用ASTM D6866-10,方法B,该膜和组合物包含至少10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、50重量%、55重量%或60重量%的生物基含量。

[0019] 基于聚合单元的总重量(即,不包括无机填料或其它添加剂),该膜和组合物通常包含至少10重量%、15重量%、20重量%或25重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,该单体具有小于0°C的T_g。如本文所用的,聚合单元的重量%是指基于(甲基)丙烯酸聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂以及(当存在时)交联剂的总重量的重量%。基于聚合单元的总重量,该膜和组合物通常包含不大于60重量%、55重量%、50重量%、45重量%或40重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,该单体具有小于0°C的T_g。

[0020] 当该膜或组合物不含非聚合组分诸如无机填料和添加剂时,指定聚合单元的重

量%与存在于总组合物中的此类聚合单元的重量%大约相同。然而,当组合物包含非聚合组分诸如无机填料或其它不可聚合添加剂时,总组合物可包含基本上较少的聚合单元。一般来讲,不可聚合添加剂的总量的范围可多至25重量%。因此,在包含此类不可聚合添加剂的膜和组合物的情况下,根据此类添加剂的总浓度,指定聚合单元的浓度可减少多达5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%。例如,当该膜或组合物包含20重量%无机填料时,低T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的浓度可为本文所述的浓度限制的少于20%,即至少8重量%、12重量%等。

[0021] 该膜和组合物通常包含至少一种(例如,非极性)高T_g单体,即在反应时形成具有大于0℃的T_g的均聚物的(甲基)丙烯酸酯单体。高T_g单体更通常地具有大于5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃或40℃的T_g。

[0022] 在典型的实施方案中,该膜和组合物包含至少一种高T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体,这些高T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体包括例如丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸硬脂酸酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸3,3,5三甲基环己基酯、丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸丙酯或组合。

[0023] 在一些实施方案中,基于聚合单元的总重量(即,不包括无机填料或其它添加剂),该膜和组合物包含至少1重量%、2重量%或3重量%至最多35重量%或40重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,该单体具有大于40℃、50℃、60℃、70℃或80℃的T_g。在一些实施方案中,该膜和组合物包含不大于30重量%、25重量%、20重量%或10重量%的高T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元。另外,在一些实施方案中,该膜和组合物包含小于1.0重量%、0.5重量%、0.1重量%的高T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元或不合该聚合单元。

[0024] 各种单体的均聚物的T_g是已知的并且在各种手册中有所报告。下表阐述如在1999年纽约约翰威利国际出版公司(J.Wiley and Sons, New York),由J.Brandrup、E.H.Immergut和E.A.Grulke编辑的副主编A.Abe和D.R.Bloch, J的《聚合物手册》(Polymer Handbook)的第4版中报道(除非另外指明)的一些例示性单体的T_g。

[0025] 单体的均聚物的玻璃化转变温度(T_g)

	T _g , °C		T _g , °C
	105	甲基丙烯酸	223
	53	丙烯酸 2-羟乙酯	4 (b)
	-5	甲基丙烯酸 2-羟乙酯	85
	10	N-乙烯基吡啶	212 (a)
[0026]	-54	N,N-二甲基丙烯酰胺	89
	-45	N-乙烯基吡咯烷酮	54
	-50	N,N-二甲基氨基丙烯酸乙酯	-39 (a)
	94	N,N-二甲基氨基甲基丙烯酸乙酯	19
	106		

[0027] (a) I.Sideridou-Karayannidou和G.Seretoudi,《聚合物》(Polymer),第40卷,第17期,1999年,第4915-4922页。

[0028] (b) B.Aran、M.Sanklr、E.Vargun、N.D.Sanklr以及A.Usanmaz;《应用聚合物科学杂志》(Journal of Applied Polymer Science),威利期刊公司(Wiley Periodicals,Inc.),威利公司(Wiley Company),2010年,第116卷,第628-635页。

[0029] 在典型的实施方案中,该膜和组合物还包含至少10重量%、15重量%或20重量%并且不大于65重量%的极性单体的聚合单元。此类极性单体通常有助于使聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂与高和低Tg(甲基)丙烯酸烷基酯溶剂单体相容。极性单体通常具有大于0°C的Tg,但Tg可低于高Tg单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体。

[0030] 代表性极性单体包括例如酸官能单体、羟基官能单体、含氮单体以及它们的组合。

[0031] 在一些实施方案中,该膜和组合物包含酸官能单体(高Tg单体的子集)的聚合单元,其中酸官能团可以是酸本身,诸如羧酸,或者一部分可以是其盐,诸如碱金属羧酸盐。可用的酸官能单体包括但不限于选自烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和磷酸以及它们的混合物的那些。此类化合物的示例包括选自以下各项的那些:丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、油酸、(甲基)丙烯酸β-羧基乙酯、甲基丙烯酸2-磺基乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、乙烯基磷酸以及它们的混合物。

[0032] 由于它们的可用性,酸官能单体通常选自烯键式不饱和羧酸,即(甲基)丙烯酸。当需要甚至更强的酸时,酸性单体包括烯键式不饱和磺酸和烯键式不饱和磷酸。在一些实施方案中,该膜和组合物包含0.5重量%至最多20重量%或25重量%的酸官能单体诸如丙烯酸的聚合单元。在一些实施方案中,该膜和组合物包含至少1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的酸官能单体的聚合单元。在其它实施方案中,该膜和组合物包含小于1.0重量%、0.5重量%、0.1重量%的酸官能单体的聚合单元或不含该聚合单元。

[0033] 在一些实施方案中,该膜和组合物包含非酸官能极性单体。

[0034] 一类非酸官能极性单体包括含氮单体。代表性示例包括N-乙基吡咯烷酮;N-乙基己内酰胺;丙烯酰胺;单-或二-N-烷基取代的丙烯酰胺;叔丁基丙烯酰胺;二甲基氨基乙基丙烯酰胺;以及N-辛基丙烯酰胺。在一些实施方案中,该膜和组合物包含至少0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的含氮单体的聚合单元,并且通常不大于25重量%或30重量%。在其它实施方案中,该膜和组合物包含小于1.0重量%、0.5重量%、0.1重量%的含氮单体的聚合单元或不含该聚合单元。

[0035] 另一类非酸官能极性单体包括烷氧基官能(甲基)丙烯酸酯单体。代表性示例包括(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、2-(甲氧基乙氧基)乙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯以及聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯。

[0036] 在一些实施方案中,该膜和组合物包含至少0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的烷氧基官能(甲基)丙烯酸酯单体的聚合单元,并且通常不大于30重量%或35重量%。在其它实施方案中,该膜和组合物包含小于1.0重量%、0.5重量%、0.1重量%的烷氧基官能(甲基)丙烯酸酯单体的聚合单元或不含该聚合单元。

[0037] 优选的极性单体包括丙烯酸、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯;N,N-二甲基丙烯酰胺以及N-乙基吡咯烷酮。该膜和组合物通常包含至少10重量%、15重量%或20重量%并且通常

不大于65重量%、60重量%、55重量%、50重量%或45重量%的量的极性单体的聚合单元。

[0038] 该膜和组合物可任选地包含乙烯基单体,这些乙烯基单体包括乙烯基酯(例如,乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯)、苯乙烯、取代的苯乙烯(例如, α -甲基苯乙烯)、乙烯基卤化物以及它们的混合物。如本文所用,乙烯基单体不包括极性单体。在一些实施方案中,该膜和组合物包含至少0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%并且通常不大于10重量%的乙烯基单体的聚合单元。在其它实施方案中,该膜和组合物包含小于1.0重量%、0.5重量%、0.1重量%的乙烯基单体的聚合单元或不含该聚合单元。

[0039] 在一些有利的实施方案中,(甲基)丙烯酸聚合物的聚合单元含有脂族基团并且缺少芳族部分。

[0040] 在典型的实施方案中,溶剂单体被聚合以形成无规的(甲基)丙烯酸聚合物共聚物。

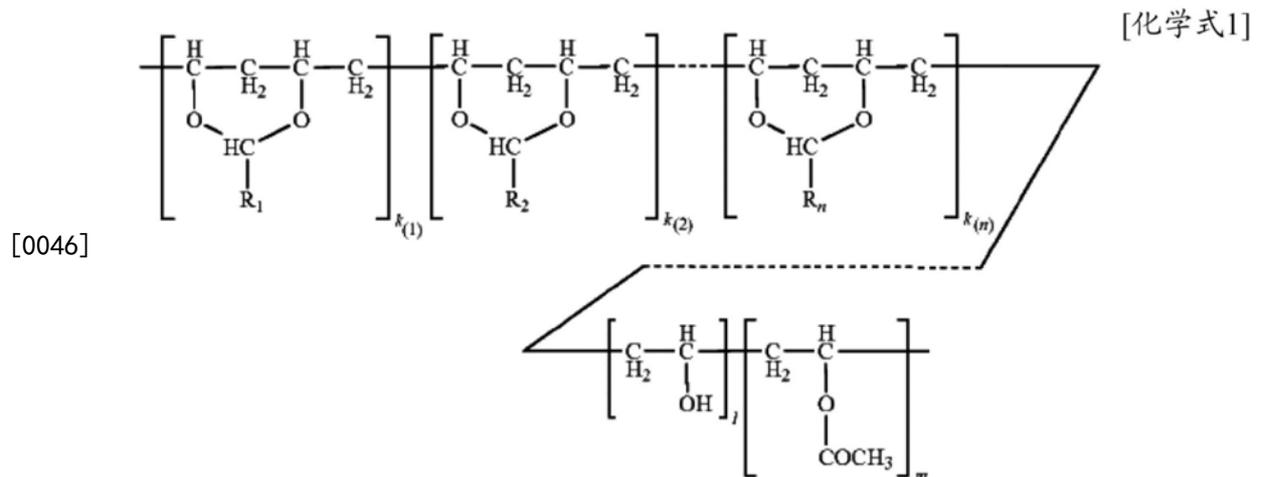
[0041] 本发明中所用的聚乙烯醇缩醛树脂例如通过将聚乙烯醇与醛反应来获得,如本领域中已知的。

[0042] 聚乙烯醇树脂不受制备方法的限制。例如,可使用通过用碱、酸、氨水等对聚乙酸乙烯酯等进行皂化来制备的那些。聚乙烯醇树脂可以是完全皂化的或部分地皂化的。使用具有80mol%或更高的皂化度的那些树脂是优选的。

[0043] 聚乙烯醇树脂可单独使用或以两种或更多种组合来使用。

[0044] 聚乙烯醇缩醛树脂的制备中所使用的醛包括甲醛(包括多聚甲醛)、乙醛(包括三聚乙醛)、丙醛、丁醛、正辛醛、戊醛、己醛、庚醛、2-乙基己醛、环己醛、糠醛、乙二醛、戊二醛、苯甲醛、2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、对羟基苯甲醛、间羟基苯甲醛、苯乙醛、 β -苯基丙醛等等。这些醛可单独使用或以两种或更多种组合来使用。

[0045] 聚乙烯醇缩醛树脂通常具有由化学式1表示的重复单元。



[0047] 在化学式1中,n为缩醛化作用中所使用的不同类型的醛的数目; R_1 、 R_2 、...、 R_n 独立地为缩醛化反应中所使用的醛的(例如,C1-C7)烷基残基或氢原子; k_1 、 k_2 、...、 k_n 独立地为含有 R_1 、 R_2 、...、 R_n 的每个缩醛单元的比例(摩尔比);l为乙烯醇单元的比例(摩尔比);并且m为乙酸乙烯酯单元的比例(摩尔比)。 $k_1+k_2+\dots+k_n+l+m$ 的总和=1另外, k_1 、 k_2 、...、 k_n 中的至少一个不能是零。当在聚乙烯醇缩醛树脂的制备中使用单一类型的醛时,此单一醛可由 k_1 表示。 k_1+l+m 的重复单元的数目足以提供所期望的分子量。在此实施方案中, k_2 和 k_n 可以是零。

聚缩醛树脂通常为无规共聚物。然而，嵌段共聚物和递变嵌段共聚物可提供与无规共聚物类似的益处。

[0048] 聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)的含量通常在聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂的65重量%至最多90重量%的范围内。在一些实施方案中,聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)的含量在约70重量%或75重量%至最多80重量%或85重量%的范围内。因此,相应地选择“k1、k2、...、kn”的重复单元的数目。

[0049] 聚乙烯醇的含量通常在聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂的约10重量%至30重量%的范围内。在一些实施方案中,聚乙烯醇的含量在约15重量%至25重量%的范围内。因此,相应地选择“1”。

[0050] 聚乙酸乙烯酯的含量可以是零或在聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂的1重量%至8重量%的范围内。在一些实施方案中,聚乙酸乙烯酯的含量在约1重量%至5重量%的范围内。因此,相应地选择“m”。

[0051] 在一些实施方案中,醛的烷基残基包含1至7个碳原子。在其它实施方案中,醛的烷基残基包含3至7个碳原子,诸如在丁醛($R_1=3$)、己醛($R_1=5$)、正辛醛($R_1=7$)的情况下。在这些醛中,最常使用丁醛,也称为酪醛(butanal)。聚乙烯醇缩丁醛(“PVB”)树脂可以商品名“Mowital™”从可乐丽公司(Kuraray)商购获得并且以商品名“Butvar™”从首诺公司(Solutia)商购获得。

[0052] 在一些实施方案中,聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂具有在约60°C至最高约75°C或80°C范围内的Tg。在一些实施方案中,聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂的Tg为至少60°C或75°C。当在聚乙烯醇缩醛树脂的制备中使用其它醛诸如正辛醛时,Tg可小于65°C或60°C。聚乙烯醇缩醛树脂的Tg通常为至少35°C、40°C或45°C。当聚乙烯醇缩醛树脂具有小于60°C的Tg时,与使用聚乙烯醇缩丁醛树脂的那些膜和组合物相比,可在膜和(例如,所示例的)组合物中采用更高浓度的高Tg单体。当在聚乙烯醇缩醛树脂的制备中使用其它醛诸如乙醛时,Tg可大于75°C或80°C。当聚乙烯醇缩醛树脂具有大于70°C的Tg时,与使用聚乙烯醇缩醛树脂的那些膜和组合物相比,可在膜和(例如,所示例的)组合物中采用更高浓度的低Tg单体。

[0053] 聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)树脂通常具有至少10,000g/mol或15,000g/mol并且不大于150,000g/mol或100,000g/mol的平均分子量(Mw)。在一些有利的实施方案中,聚缩醛(例如,PVB)树脂具有至少20,000g/mol;25,000g/mol;30,000g/mol、35,000g/mol并且通常不大于75,000g/mol的平均分子量(Mw)。

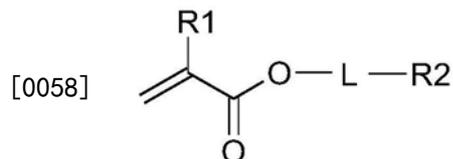
[0054] 基于(甲基)丙烯酸酯聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂以及(当存在时)交联剂的聚合单元的总重量,该膜和组合物包含5重量%至30重量%的聚乙烯醇缩醛树脂诸如聚乙烯醇缩丁醛。在一些实施方案中,该膜和组合物包含至少10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%或15重量%的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)树脂。在一些实施方案中,该膜和组合物包含不大于25重量%或20重量%的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)树脂。当该膜和组合物包含具有小于50,000g/mol的平均分子量(Mw)的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)树脂时,该膜和组合物可包含更高浓度的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)树脂,诸如35重量%或40重量%。

[0055] 在一些实施方案中,该膜和组合物包含交联剂。在一些实施方案中,交联剂为能够

使(甲基)丙烯酸聚合物的聚合单元交联的多官能交联剂,诸如在包含选自(甲基)丙烯酸酯、乙烯基和烯基(例如,C₃-C₂₀烯烃基团)的官能团的交联剂;以及氯化三嗪交联化合物的情况下。

[0056] 可用的(例如,脂族)多官能(甲基)丙烯酸酯的示例包括但不限于二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯和四(甲基)丙烯酸酯,诸如1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯二(甲基)丙烯酸酯和丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯以及它们的混合物。

[0057] 在一个实施方案中,交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和烯烃基团。烯烃基团包含至少一个烃不饱和基团。交联单体可具有下式



[0059] R1为H或CH₃,

[0060] L为任意的连接基团;并且

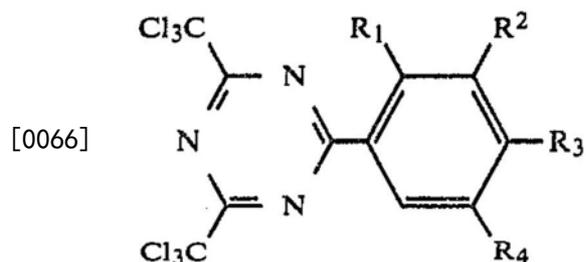
[0061] R2为烯烃基团,该烯烃基团是任意地被取代的。

[0062] 丙烯酸二氢环戊二烯基酯为此类交联单体的一个示例。这种类型的包含C₆-C₂₀烯烃的其它交联单体在W02014/172185中有所描述。

[0063] 在其它实施方案中,交联单体包含选自烯丙基、甲代烯丙基或它们的组合的至少两个末端基团。烯丙基基团具有结构式H₂C=CH-CH₂-。它由连接至乙烯基基团(-CH=CH₂)的亚甲基桥(-CH₂-)组成。类似地,甲代烯丙基基团为具有结构式H₂C=C(CH₃)-CH₂-的取代基。术语(甲基)烯丙基包括烯丙基和甲代烯丙基基团两者。这种类型的交联单体在PCT公开W02015/157350中有所描述。

[0064] 在一些实施方案中,该膜和组合物可包含含有乙烯基基团的多官能交联剂,诸如在1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的情况下。

[0065] 三嗪交联化合物可具有下式。



[0067] 其中该三嗪交联剂的R₁、R₂、R₃和R₄独立地为氢或烷氧基基团,并且R₁、R₂、R₃和R₄中的1至3个为氢。烷氧基基团通常具有不大于12个碳原子。在有利的实施方案中,烷氧基基团独立地为甲氧基或乙氧基。一种代表性物质为2,4-双(三氯甲基)-6-(3,4-双(甲氧基)苯基)-三嗪。此类三嗪交联化合物在U.S.4,330,590中进一步描述。

[0068] 在其它实施方案中,交联剂包含羟基反应性基团,诸如异氰酸酯基团,该羟基反应性基团能够使(甲基)丙烯酸聚合物(例如,HEA)的烷氧基基团或聚乙烯醇缩醛(PVB)的聚乙烯醇基团交联。可用的(例如,脂族)多官能异氰酸酯交联剂的示例包括六亚甲基二异氰酸

酯、异佛尔酮二异氰酸酯以及它们的衍生物和预聚合物。

[0069] 可采用两种或更多种交联剂的各种组合。

[0070] 当存在时,基于(甲基)丙烯酸酯聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂和交联剂的聚合单元的总重量,交联剂通常以至少0.5重量%、1.0重量%、1.5重量%或2重量%至最多5重量%或10重量%的量存在。因此,该膜和组合物包含此类量的聚合交联剂单元。

[0071] 组合物可通过各种技术来聚合,但是优选地通过无溶剂辐射聚合来聚合,包括使用电子束、伽马辐射并且尤其是紫外光辐射的过程。在此(例如,紫外光辐射)实施方案中,通常几乎不使用或不使用甲基丙烯酸酯单体。因此,该膜和组合物包含零或不大于10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%、5重量%、4重量%、3重量%、2重量%或1重量%的具有甲基丙烯酸酯基团的单体的聚合单元。一种制备本文所述的膜和组合物的方法包括使聚乙烯醇缩醛(例如PVB)聚合物树脂溶解在(甲基)丙烯酸聚合物的一种或多种未聚合溶剂单体中,从而形成足够粘度的可涂覆组合物。

[0072] 另一种方法包括使一种或多种溶剂单体部分地聚合以产生包含溶解在一种或多种未聚合溶剂单体中的溶质(甲基)丙烯酸聚合物的浆料组合物。该一种或多种未聚合溶剂单体通常包含与产生溶质(甲基)丙烯酸聚合物所用相同的一种或多种单体。如果单体中的一些在(甲基)丙烯酸聚合物的聚合期间被消耗,那么一种或多种未聚合溶剂单体包含与产生溶质(甲基)丙烯酸聚合物所用相同的一种或多种单体中的至少一些。另外,一旦已形成(甲基)丙烯酸聚合物,一种或多种相同单体或一种或多种其它单体就可被添加至浆料。部分聚合提供了(甲基)丙烯酸类溶质聚合物在一种或多种可自由基聚合的溶剂单体中的可涂覆溶液。

[0073] 制备浆料组合物的优选方法是光引发的自由基聚合。

[0074] 可在部分聚合(甲基)丙烯酸聚合物的单体之前和/或之后,添加聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物。在此实施方案中,涂料组合物包含部分地聚合的(例如,(甲基)丙烯酸烷基酯)溶剂单体和聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物树脂。然后,将可涂覆组合物涂覆在合适的基材上并且进一步聚合。

[0075] 可涂覆型组合物的粘度在25℃下通常为至少1,000cps或2,000cps至最多100,000cps。在一些实施方案中,粘度不大于75,000cps;50,000cps或25,000cps。将可涂覆组合物涂覆在合适的基材诸如剥离衬垫上,并且通过暴露于辐射来聚合。

[0076] 该方法可形成比可通过将预聚合的(甲基)丙烯酸聚合物和聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物溶剂共混来使用的更高分子量的(甲基)丙烯酸聚合物。更高分子量的(甲基)丙烯酸聚合物可增加链缠结的量,从而增加内聚强度。另外,交联之间的距离可随高分子量(甲基)丙烯酸聚合物而变大,这使得相邻(例如,膜)层的表面上的润湿度增加。

[0077] 组合物的分子量可甚至通过包含交联剂而进一步增加。

[0078] 高分子量(甲基)丙烯酸聚合物以及该组合物和膜具有至少20重量%、25重量%、30重量%、35重量%或40重量%的凝胶含量(如根据使用四氢呋喃(THF)的实施例中所描述的凝胶含量测试方法(Gel Content Test Method)所测量的)。在一些实施方案中,凝胶含量为至少45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或95%。凝胶含量通常小于100%、99%或98%。

[0079] 聚合优选地在不存在不可聚合的有机溶剂诸如乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃的情况

下进行,这些溶剂与溶剂单体和聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)的官能团不反应。溶剂影响聚合物链中不同单体的掺入速率,并且由于溶液的聚合物凝胶或析出物一般导致较低的分子量。因此,该膜和组合物可不含不可聚合的有机溶剂。

[0080] 可用的光引发剂包括安息香醚,诸如安息香甲醚和安息香异丙醚;取代的苯乙酮,诸如以商品名IRGACURE 651或ESACURE KB-1光引发剂(宾夕法尼亚州西切斯特的沙多玛公司(Sartomer Co., West Chester, PA))购得的2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮光引发剂以及二甲基羟基苯乙酮;取代的 α -酮,诸如2-甲基-2-羟基苯丙酮;芳族磺酰氯,诸如2-萘-磺酰氯;以及光敏性肟,诸如1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基-羰基)肟。这些引发剂中特别优选的是被取代的苯乙酮。

[0081] 优选的光引发剂是发生Norris I裂解以生成自由基的光活性化合物,此类裂解可通过对丙烯酸类的双键加成来引发。光引发剂可在聚合物(例如,浆料)已形成之后添加至待涂覆的混合物,即光引发剂可添加至组合物。此类可聚合的光引发剂例如在美国专利5,902,836和5,506,279(Gaddam等人)中有所描述。

[0082] 此类光引发剂通常以0.1重量%至1.0重量%的量存在。当光引发剂的消光系数较低时,可实现相对厚的涂层。

[0083] 可使用常规的涂覆技术将组合物涂覆在背衬或剥离衬垫上。例如,可通过诸如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂和模涂的方法来施加这些组合物。涂层厚度可变化。组合物可具有用于随后涂覆的任何所需的浓度,但通常在(甲基)丙烯酸溶剂单体中为5重量%至30重量%、35重量%或40重量%的聚乙烯醇缩醛聚合物固体。可通过进一步稀释涂覆组合物来实现所期望的浓度。涂层厚度可根据所期望的(例如,辐射)固化膜的厚度而变化。

[0084] 可用活化性UV辐射来照射组合物和光引发剂以使单体组分聚合。UV光源可以是包括以下的各种类型:相对低强度的光源诸如背光源,它在280纳米至400纳米的波长范围内通常提供10mW/cm²或更低的光强(如根据由美国国家标准与技术研究所(United States National Institute of Standards and Technology)批准的程序所测量的,例如使用由弗吉尼亚州斯特林的电子仪表与技术公司(Electronic Instrumentation & Technology, Inc., in Sterling, VA)制造的UVIMAP UM 365L-S辐射计测量);以及相对高强度的光源,诸如中压汞灯,它提供通常大于10mW/cm²,优选地15mW/cm²至450mW/cm²的强度。强度可在0.1mW/cm²至150mW/cm²,优选地0.5mW/cm²至100mW/cm²,并且更优选地0.5mW/cm²至50wW/cm²的范围内。一种或多种单体组分还可用如可购自Fusion UV系统公司(Fusion UV Systems Inc.)的高强度光源来聚合。使一种或多种单体组分聚合的UV光可由发光二极管、背光源、中压汞灯等或它们的组合来提供。当该膜为单片膜时,(例如,辐射)固化膜的厚度通常为至少10微米、15微米、20微米或25微米(1密耳)至500微米(20密耳)厚度。在一些实施方案中,(例如,辐射)固化膜的厚度不大于400微米、300微米、200微米或100微米。当该膜是多层膜的膜层时,该多层膜通常具有刚才所描述的厚度。然而,如本文所述的包含(甲基)丙烯酸聚合物和聚乙烯醇缩醛的膜层的厚度可小于10微米。

[0085] 在一个实施方案中,包含(甲基)丙烯酸聚合物和聚乙烯醇缩醛的膜层为外层,或者换句话说,为表层。第二膜层设置在表层上。第二膜层通常具有与表层不同的组成。在一个实施方案中,第二膜层包含(例如辐射)固化层,其包含(甲基)丙烯酸聚合物和聚乙烯醇缩醛。然而,第二膜层具有小于30°C、25°C或20°C的T_g。相对于表层,第二膜层可以具有改善

的热形成、热层压或热粘结特性。合适的第二膜层包括与本申请同一日期提交的75855W0003PCT申请的在2014年12月8日提交的U.S.申请号62/088963的“丙烯酸聚乙烯醇缩醛膜、组合物和可热粘结制品 (Acrylic Polyvinyl Acetal Films, Compositions, and Heat Bondable Articles)”中描述的那些;该申请以引用方式并入本文。在一些实施方案中,该膜的厚度的范围可为至多50密尔、100密尔或150密尔。(例如,辐射)固化膜可为具体地厚度大于20密耳的单个片材的形式。(例如,较薄)固化膜可为卷状物品的形式。该组合物和膜可任选地含有一种或多种常规添加剂。添加剂包括例如抗氧化剂、稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂、加工助剂、抗静电剂、着色剂、抗冲击助剂、填料、消光剂、阻燃剂(例如,硼酸锌)等等。当存在时,添加剂的量可以是总组合物和膜的至少0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%或0.5重量%并且它通常不大于25重量%、20重量%、15重量%、10重量%或5重量%。

[0086] 在一些实施方案中,组合物不含增塑剂、增粘剂以及它们的组合。在其它实施方案中,该膜和组合物包含不大于总组合物的5重量%、4重量%、3重量%、2重量%或1重量%的量的增塑剂、增粘剂以及它们的组合。从拉伸强度的角度来看,不添加大量的增粘剂或增塑剂是优选的。

[0087] 在一些实施方案中,组合物包含热解法二氧化硅。热解法二氧化硅(也称为热解硅石)是由四氯化硅的火焰热解或者由在3000°C电弧中汽化的石英砂制成的。热解法二氧化硅由熔融成(例如,支化)三维初级颗粒(聚集成较大颗粒)的无定形二氧化硅的微观小滴组成。由于聚集体通常不分解,所以热解法二氧化硅的平均粒度为聚集体的平均粒度。热解法二氧化硅可从不同的全球生产商商购获得,包括以商品名“Aerosil”从赢创公司(Evonik)商购获得;以商品名“Cab-0-Sil”从卡博特公司(Cabot),以及威凯化学一道康宁公司(Wacker Chemie-Dow Corning)商购获得。合适的热解法二氧化硅的BET表面积通常为至少50m²/g、或75m²/g、或100m²/g。在一些实施方案中,热解法二氧化硅的BET表面积不大于400m²/g、或350m²/g、或300m²/g、或275m²/g、或250m²/g。热解法二氧化硅聚集体优选地包含具有不大于20nm或15nm的原生粒度的二氧化硅。聚集体粒度显著大于原生粒度,并且通常为至少100nm或更大。

[0088] (例如,热解法)二氧化硅的浓度可变化。在一些实施方案中,该组合物包含至少0.5重量%或1.0重量%的(例如热解法)二氧化硅。

[0089] 在一些实施方案中,该膜和组合物包含着色剂,诸如颜料和染料,诸如二氧化钛和炭黑。此类颜料和染料的浓度范围可为总组合物的至多约20重量%。

[0090] 包含无机氧化物诸如(例如,热解法)二氧化硅和二氧化钛可增加该膜和组合物的拉伸强度。

[0091] 该膜和(例如,辐射)固化组合物可使用各种技术来表征。虽然共聚物的T_g可通过使用福克斯公式(Fox equation)基于组成单体的T_g和它们的重量百分比来估计,但是福克斯公式并不考虑可致使T_g偏离所计算的T_g的相互作用,诸如不相容性。所描述的膜和组合物的T_g是指中点T_g,如通过差示扫描量热法(DSC)根据实施例中所描述的测试方法所测量的。该膜和(例如,辐射)固化组合物的T_g的范围通常为30°C至55°C、56°C、57°C、58°C、59°C或60°C。因此,关于T_g,该膜和(例如,辐射)固化组合物在室温(例如25°C)下可以表征为硬的和玻璃状的,但是可为柔性的。在一些有利的实施方案中,该膜和(例如,辐射)固化组合

物的T_g为至少31℃、32℃、33℃、34℃或35℃。在其它实施方案中,该膜和(例如,辐射)固化组合物的T_g为至少36℃、37℃、38℃、39℃或40℃。在其它实施方案中,该膜和(例如,辐射)固化组合物的T_g为至少41℃、42℃、43℃、44℃或45℃。该膜和(例如,辐射)固化组合物优选地表现出如通过DSC测量的单个T_g。本文所述的膜和(例如,辐射)固化组合物的如通过DSC所测量的中点T_g比如通过动态力学分析(DMA)在10Hz的频率和3℃/min的速率下所测量的峰值温度低10℃-12℃。因此,如根据DSC测量的60℃的T_g等同于当根据如刚刚描述的DMA测量时的70-72℃。

[0092] 该膜和(例如,辐射)固化组合物可由根据实施例中所描述的测试方法的拉伸和伸长率来表征。在有利的实施方案中,拉伸强度为至少10MPa、11MPa、12MPa、13MPa、14MPa或15MPa并且通常不大于50MPa、45MPa、40MPa或35MPa。断裂伸长率的范围可2%、3%、4%或5%至最多约150%、200%或300%以及更大。在一些实施方案中,伸长率为至少50%、100%、150%或175%并且可以范围至最多225%、250%、275%或300%。在一些实施方案中,如通过该膜和(例如,辐射)固化组合物的拉伸永久变形%测定的适形能力为至少20%、25%或30%。在一些实施方案中,该膜适于用作聚氯乙烯膜的替换。

[0093] 该膜和(例如,辐射)固化组合物在室温(25℃)下并且优选地在至多(120°F) 50℃的(例如,储存或装运)温度下,优选地触摸起来是不粘的。在一些实施方案中,膜可表现出对玻璃的低水平粘附性。例如,180°剥离值在12英寸/分钟剥离速率下可为约2盎司/英寸或更低。

[0094] “Dahlquist粘性标准(Dahlquist Criterion for Tack)”被广泛认为是压敏粘合剂(PSA)的必要条件。它指出PSA在大约室温(25℃)和1Hz的频率下具有小于 3×10^6 达因/cm²(0.3MPa)的剪切储能模量(G') (Pocius, 粘合和粘合剂技术(Adhesion and Adhesive Technology), 第3版, 2012年, 第288页)。

[0095] 剪切储能模量可使用以下公式转换成拉伸储能模量: $E' = 2G' (r+1)$, 其中r为相关材料的泊松比。使用此公式并且鉴于弹性体和PSA的泊松比接近于0.5, 以拉伸储能模量(E')表示的Dahlquist标准小于0.9MPa (9×10^6 达因/cm²)。

[0096] 本文所述的膜和(例如,辐射)固化组合物通常在1Hz下在25℃下具有大于 9×10^6 达因/cm²的拉伸储能模量(E'), 如可通过动态力学分析所测量的(如通过实施例中所描述的测试方法所确定的)。在1Hz下在25℃下的拉伸储能模量(E')通常大于 1×10^7 达因/cm²(1MPa)、 5×10^7 达因/cm²、 1×10^8 达因/cm²、 5×10^8 达因/cm²、 1×10^9 达因/cm²、 5×10^9 达因/cm²或 1×10^{10} 达因/cm²(即1000MPa)。因此,根据Dahlquist标准,该膜和组合物不是压敏粘合剂。

[0097] 在本文中,“(甲基)丙烯酰基”包括(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺。

[0098] 在本文中,“(甲基)丙烯酸”包括甲基丙烯酸和丙烯酸两者。

[0099] 在本文中,“(甲基)丙烯酸酯”包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯两者。

[0100] 术语“烷基”包括直链、支链和环状烷基基团并且包括未取代的和取代的烷基基团两者。除非另外指明,否则烷基基团通常包含1至20个碳原子。如本文所用的“烷基”的示例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基、叔丁基、异丙基、正辛基、2-辛基、正庚基、乙基己基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基以及降冰片基等等。除非另有说明,否则烷基基团可为一价或多价的。

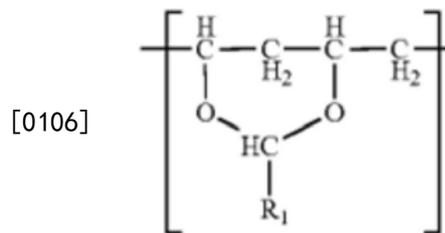
[0101] 术语杂烷基是指烷基基团,如刚才所定义的,该烷基基团具有由悬链杂原子(诸如O、S或N)取代的至少一个悬链碳原子(即,处于链中)。

[0102] “可再生资源”是指在100年的时间框架内可被补充的自然资源。资源可天然地或经由农业技术补充。可再生资源通常为植物(即,各种光合作用生物体中的任一者,包括所有陆地生物,包括树)、原生生物的生物体,诸如海藻和藻类、动物和鱼。它们可为天然存在的、杂交体,或遗传工程生物体。天然资源(诸如原油、煤和泥炭,它们耗费100年以上才形成)不视为可再生资源。

[0103] 当一个基团不止一次出现在本文中所述的式中时,每个基团都是“独立地”选取的,除非另外指明。

[0104] 本发明包括但不限于以下实施方案:

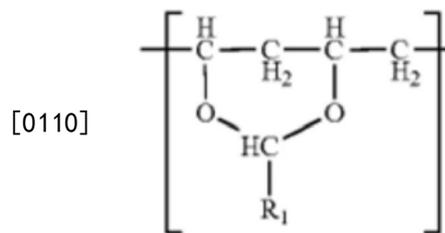
[0105] 实施方案1为一种膜,所述膜包含(甲基)丙烯酸聚合物和包含具有下式的聚合单元的聚乙烯醇缩醛树脂



[0107] 其中R₁为氢或C1-C7烷基基团;

[0108] 其中所述膜具有范围为30°C至60°C的T_g。

[0109] 实施方案2为一种膜,所述膜包含(甲基)丙烯酸聚合物和包含具有下式的聚合单元的聚乙烯醇缩醛树脂



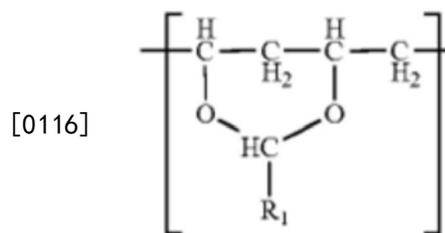
[0111] 其中R₁为氢或C1-C7烷基基团;

[0112] 其中所述膜具有至少20%的凝胶含量。

[0113] 实施方案3为根据实施方案2所述的膜,其中所述膜具有范围为30°C至60°C的T_g。

[0114] 实施方案4为一种膜,所述膜包含:

[0115] (甲基)丙烯酸聚合物和包含具有下式的聚合单元的聚乙烯醇缩醛树脂



[0117] 其中R₁为氢或C1-C7烷基基团;

[0118] 其中所述膜具有至少175%的断裂伸长率、至少30%的拉伸永久变形或它们的组

合。

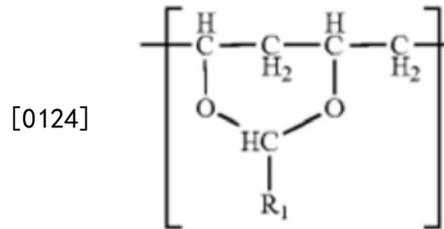
[0119] 实施方案5为根据实施方案4所述的膜,其中所述膜具有至少20%的凝胶含量。

[0120] 实施方案6为根据实施方案4和/或5所述的膜,其中所述膜具有范围为30°C至60°C的T_g。

[0121] 实施方案7是一种制备膜的方法,所述方法包括:

[0122] a) 提供组合物,所述组合物包含

[0123] i) 包含具有下式的聚合单元的聚乙烯醇缩醛树脂



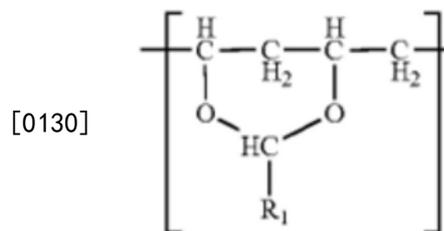
[0125] 其中R₁为氢或C1-C7烷基基团;以及

[0126] ii) 包含(甲基)丙烯酸烷基酯单体的可自由基聚合的溶剂单体;

[0127] b) 将所述组合物施加至基材;以及

[0128] c) 使所述溶剂单体聚合并任选地使所述组合物交联,从而形成如下组合物,其中所述组合物通过范围为30°C至60°C的T_g、至少20%的凝胶含量和至少175%的伸长率或它们的组合来表征。

[0129] 实施方案8为一种组合物,所述组合物包含(甲基)丙烯酸聚合物和包含具有下式的聚合单元的聚乙烯醇缩醛树脂



[0131] 其中R₁为氢或C1-C7烷基基团;

[0132] 其中所述组合物通过范围为30°C至60°C的T_g、至少20%的凝胶含量和至少175%的伸长率或它们的组合来表征。

[0133] 实施方案9为根据前述实施方案中的任一项,其中所述膜、所述方法的聚合组合物,或组合物包含至少10重量%、15重量%、20重量%、或25重量%的具有T_g小于0°C的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元。

[0134] 实施方案10为根据前述实施方案中的任一项,其中所述膜、所述方法的聚合组合物,或组合物包含不大于60重量%的具有T_g小于0°C的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元。

[0135] 实施方案11为实施方案9和/或10,其中所述单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体具有小于-10°C、-20°C、-30°C或-40°C的T_g。

[0136] 实施方案12为根据前述实施方案中的任一项,其中所述膜、所述方法的聚合组合物,或组合物包含总碳含量的至少10%、15%、20%或25%的生物基含量。

[0137] 实施方案13为根据前述实施方案中的任一项,其中所述膜、所述方法的聚合组合物,或组合物包含具有含8个碳原子的烷基基团的(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合单元。

[0138] 实施方案14为根据前述实施方案中的任一项,其中所述膜、所述方法的聚合组合物,或组合物包含至多35重量%的Tg大于40°C、50°C、60°C、70°C或80°C的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元。

[0139] 实施方案15为根据前述实施方案中的任一项,其中所述膜、所述方法的聚合组合物,或组合物包含至少10重量%、15重量%或20重量%并且不大于65重量%的极性单体的聚合单元。

[0140] 实施方案16为实施方案15,其中所述极性单体选自酸官能单体、羟基官能单体、含氮单体以及它们的组合。

[0141] 实施方案17为根据前述实施方案中的任一项,其中所述聚乙烯醇缩醛树脂包括聚乙烯醇缩丁醛。

[0142] 实施方案18为根据前述实施方案中的任一项,其中所述膜、所述方法的(例如,聚合)组合物,或组合物包含5重量%至30重量%的聚乙烯醇缩醛树脂。

[0143] 实施方案19为根据前述实施方案中任一项,其中所述聚乙烯醇缩醛树脂具有范围为10至30的聚乙烯醇含量。

[0144] 实施方案20为根据前述实施方案中任一项,其中所述聚乙烯醇缩醛树脂具有范围为60°C至75°C的玻璃化转变温度。

[0145] 实施方案21为根据前述实施方案中任一项,其中所述聚乙烯醇缩醛树脂具有范围为20,000克/摩尔至75,000克/摩尔的平均分子量(Mw)。

[0146] 实施方案22为根据前述实施方案中任一项,其中所述膜、所述方法的聚合以及交联组合物,或组合物包含多官能交联剂的聚合单元,其中交联剂包含选自(甲基)丙烯酸酯、烯基和羟基反应性基团的官能团。

[0147] 实施方案23为根据前述实施方案中的任一项,其中所述膜、所述方法的组合物,或组合物还包含不大于25重量%的量的添加剂。

[0148] 实施方案24为根据前述实施方案中的任一项,其中所述膜、所述方法的组合物,或组合物包含光引发剂。

[0149] 实施方案25为根据前述实施方案中的任一项,其中所述膜、所述方法的聚合组合物,或组合物包含不大于10重量%的甲基丙烯酸酯单体的聚合单元。

[0150] 实施方案26为根据前述实施方案中的任一项,其中所述(甲基)丙烯酸聚合物为无规共聚物。

[0151] 实施方案27为根据前述膜实施方案中的任一项,其中所述膜为单片膜。

[0152] 实施方案28为根据前述膜实施方案中的任一项,其中所述膜为多层膜的膜层。

[0153] 实施方案29为根据实施方案28所述的多层膜,所述多层膜还包括第二膜层,所述第二膜层包含(甲基)丙烯酸聚合物和聚乙烯醇缩醛树脂,其中所述第二膜层具有小于30°C的Tg。

[0154] 实施方案30为根据实施方案28所述的多层膜,其中所述第二膜层为可热粘结的。

[0155] 本发明的目标和优点将通过以下实施例进一步说明。这些实施例中所列的特定材料和含量,以及其它条件和细节,不应当用于不当地限制本发明。

[0156] 表1:材料

缩写	说明
PVB B60H	聚(乙烯醇缩丁醛), 以商品名“MOWITAL B60H”(T _g =70°C) 购自德克萨斯州休斯顿的可乐丽株式会社(Kuraray, Houston, TX)
低 T _g 单体	
2-OA (T _g =-45°C)	丙烯酸 2-辛酯, 根据美国专利 7,385,020 的制备例 1 来制备
2-EHA (T _g =-50°C)	丙烯酸 2-乙基己酯, 购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司 (BASF, Florham Park, NJ)
IOA (T _g =-70°C)	丙烯酸异辛酯, 获自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN.)
高 T _g 单体	
AA (T _g =106°C)	丙烯酸, 购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ.)
CD 9055 (T _g <30°C)	丙烯酸酯, 以商品名“CD 9055” 购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司 (Sartomer, Exton, PA)
[0157] IBOA (T _g =94°C)	丙烯酸异冰片酯, 购自纽约州纽约市的 San Ester 公司 (San Esters, New York, NY)
NNDMA (T _g =89°C)	N,N-二甲基丙烯酰胺, 购自宾夕法尼亚州蒙哥马利维尔的梯希爱美国公司 (TCI America, Montgomeryville, PA)
NVP (T _g =54°C)	N-乙烯基吡咯烷酮, 购自宾夕法尼亚州蒙哥马利维尔的梯希爱美国公司 (TCI America, Montgomeryville, PA)
HEA (T _g =4°C)	丙烯酸 2-羟基乙酯, 购自巴斯夫公司 (BASF)
交联剂	
HDDA	1,6-己二醇二丙烯酸酯, 购自美国湛新公司 (Allnex, USA)
DPA	丙烯酸二环戊二烯酯, 购自宾夕法尼亚州费城的单体聚合物实验室 (Monomer-Polymer Laboratories, Philadelphia, PA)
CN963B80	与 20% SR238、己二醇二丙烯酸酯共混的脂族聚酯基聚氨酯二丙烯酸酯低聚物, 以商品名“CN 963 B80” 购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司 (Sartomer, Exton, PA)
CN965	脂族聚酯基氨基甲酸酯二丙烯酸酯低聚物, 以商品名“CN

	965” 购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司 (Sartomer, Exton, PA)
DESMODUR™ XP 2617	基于六亚甲基二异氰酸酯的 NCO 预聚物, 以商品名 “DESMODUR XP 2617” 购自宾夕法尼亚州匹茨堡的拜耳材料科学公司 (Bayer Material Science, Pittsburgh, PA)
DESMODUR™ N3600	基于六亚甲基二异氰酸酯的三官能交联剂, 以商品名 “DESMODUR N3600” 购自宾夕法尼亚州匹茨堡的拜耳材料科学公司 (Bayer Material Science, Pittsburgh, PA)
DESMODUR™ VP LS 2371	基于异佛乐酮二异氰酸酯的聚醚预聚物, 以商品名 “DESMODUR XP2371” 购自宾夕法尼亚州匹茨堡的拜耳材料科学公司 (Bayer Material Science, Pittsburgh, PA)
[0158] 其它组分	
H15 二氧化硅	热解法二氧化硅, 以商品名 “WACKER H15” 购自瓦克公司 (Wacker)
PARAPLEX A-8600 增塑剂	聚合酯增塑剂, 以商品名 “PARAPLEX A-8600” 购自伊利诺伊州芝加哥的浩斯特公司 (Hallstar, Chicago, IL)
炭黑颜料	炭黑, 以商品名 “RAVEN 14 CARBON BLACK” 购自博拉炭公司 (Birla Carbon)
TiO ₂ 颜料	二氧化钛, 购自德克萨斯州达拉斯的 Kronus 股份有限公司 (Kronus, Inc., Dallas, TX)
硼酸锌阻燃剂	硼酸锌, 购自力拓公司 (Rio Tinto)
IRG 651	引发剂, 以商品名 “IRGACURE 651” 购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司 (BASF, Florham Park, NJ)
IRG 819	引发剂, 以商品名 “IRGACURE 819” 购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司 (BASF, Florham Park, NJ)

[0159] 测试方法[0160] 拉伸强度和伸长率测试

[0161] 使用具有1KN负载传感器的INSTRON型号4500普适测试系统根据ASTM D882-10 (除非另外指明) 进行拉伸和伸长率测试。以300mm/分钟 (11.81英寸/分钟) 的速率, 持续250mm (9.84英寸) 的总距离执行测试。在制备之后至少24小时对样品进行测试。切割出0.5” (~1.3cm) 宽的膜条带, 并且使用测微计测定每个样品的厚度。典型的样品长度为5cm-7cm (2英寸-3英寸)。将测试结果报告为3-5次样品重复的平均值。测定拉伸强度 (标称的) 和断裂伸长百分比, 如由ASTM D882-10的11.3和11.5所描述的。

[0162] 差示扫描量热法 (DSC)

[0163] 将约5mg每个膜样品置于单独的标准铝DSC盘 (热分析T080715) 中, 并置于差示扫描量热计 (TA DSC 1200, TA仪器) 的自动取样机中。对于每个样品分析, 将盘单独地置于DSC的封闭单元中的差示柱 (differential post) 之一上, 将空参比盘置于相对的柱上。温度升高至150°C, 冷却至-50°C, 并且以5°C/min的速率再次重新加热至+150°C。使用第二加热循环来测定T_g, 它是指中点温度, 在ASTM D3418-12中描述为T_{mg}。

[0164] 凝胶含量

[0165] 将铝盘称重并记录重量 (W1)。将网篮置于盘中, 然后称重 (篮和盘), 并记录重量 (W2)。将一英寸 (2.54厘米) 直径的粘合剂样品置于篮中, 并再次称重样品 (盘、篮和粘合剂样品) (W3) 并记录。然后将样品 (篮和粘合剂样品) 置于玻璃瓶中, 用四氢呋喃覆盖, 并静置3

天。然后,将样品(篮和粘合剂样品)从四氢呋喃中取出,并放回到盘中。将样品(盘、篮和粘合剂样品)置于120℃的烘箱中2小时。从烘箱取出样品并使其冷却。随后,将样品称重并记录重量(W4)。凝胶含量% = 100 (W4-W2) / (W3-W2)。

[0166] 适形能力

[0167] 使用根据ASTM D412-6a^{e2}:“硫化橡胶和热塑性弹性体的标准测试方法-张力(Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension)”的拉伸永久变形测试方法如下评估适形能力。采用宽度为2.54cm(1英寸)且长度为10.2cm(4英寸)的试样。标记膜试样上的初始夹具间距(50.8mm),然后以304.8mm/分钟(12英寸/分钟)的速率将试样拉伸至比其原始长度大50%(76.2mm)并保持30秒。然后,将试样从夹具爪释放,并且在24小时(或其它指定的持续时间)后,重新测量原始标记之间的长度。适形能力(如通过拉伸永久变形百分比测量的)计算为:

[0168] 拉伸永久变形% = $[(L_{24}-L_0)/(L_1-L_0)] \times 100$

[0169] 其中L₂₄是24小时(或其它指定的持续时间)后测量的长度,L₀是初始夹具间距,并且L₁是50%延伸长度。100%的拉伸永久变形值对应于零弹性回复率。具有此值的膜将留在拉伸位置而不收缩。

[0170] 丙烯酸聚合物对照例

[0171] 通过向夸脱罐中装入表2中所示的2-OA、IBOA和AA或NNDMA来制备对照例A和对照例B。在-20英寸汞柱(-6.8kPa)下将单体混合物脱气5分钟,并且用氮气吹扫5分钟至10分钟,然后暴露于低强度UV A光辐射(小于10mW/cm²,称为UV A,因为输出主要介于320nm和390nm之间,其中峰射线在UV A光谱区域中的约350nm处),直至制备可涂覆型预聚物浆料。

[0172] 将0.09重量%的IRG 651光引发剂和0.02重量%的HDDA交联剂添加到对照例A的可涂覆型预聚物浆料中。将0.21重量%的IRG 651光引发剂添加到对照例B的可涂覆型预聚物浆料中。

[0173] 在未处理的PET衬件之间以范围为约1.5密耳至12密耳的厚度涂覆对照例A和对照例B,并且在氮气氛下通过进一步暴露于UVA光来固化。总能量使用配备有低强度感测头的PowermapTM辐射计(购自弗吉尼亚州斯特灵的爱特公司(EIT Inc., Sterling, VA))来测量,并且对于这些对照样品中的每一个为1824mJ/cm²。

[0174] 固化对照例A和固化对照例B中的单体的浓度为如下:

[0175] 表2

[0176] 对照例 A	2-OA	IBOA	AA	HDDA
	39.94%	54.92%	4.99%	0.02%

[0177] 对照例 B	2-OA	IBOA	NNDMA
	44.89%	24.94%	29.93%

[0178] 实施例1-13

[0179] 将单体、PVB聚合物和其它组分的混合物加入到夸脱罐中。将罐和内容物放置在MAX 20白色速度搅拌器(购自南卡罗来纳州兰德拉克的弗莱克特克公司(FleckTek, Inc., Landrum, SC))中并且以3500RPM混合1分钟。将混合物在-20英寸(-6.8kPa)汞柱下脱气5分钟。

[0180] 添加量的范围为约0.15重量%至0.25重量%的IRG 651光引发剂。将实施例1-13

的混合物以在约1.5密耳至12密耳范围内的厚度涂覆在未处理的PRT衬垫之间,并且在氮气氛下通过持续228秒暴露于具有在350nm-400nm范围内的UV-A最大值的UV-A光源来固化。总能量使用配备有低强度感测头的Powermap™辐射计(购自弗吉尼亚州斯特灵的EIT公司(EIT Inc., Sterling, VA))来测量,并且对于这些样品中的每一个为1824mJ/cm²。

[0181] 用于样品中的每一个的固化膜中的每个类型的聚合单元的重量%记录在表4A和表4B中。聚合单元的重量%略微小于100%。该差值为光引发剂含量。虽然光引发剂存在于膜中,但是浓度可小于初始添加的量。当该膜含有添加剂时,与添加剂组合的聚合组分的量总计为100%。因此,实施例6含有14.48重量%的TiO₂和85.52重量%的聚合组分。在85.52重量%的聚合组分中,30.96重量%为2-EHA。聚合组分(不包括添加剂)含有表4A和表4B中所示的单体、PVB聚合物和交联剂的重量%。

[0182] 对照C的制备

[0183] 通过UV聚合下表3的组分形成丙烯酸聚合物:

[0184] 表3

[0185]	2-EHA 48	IBOA 13.3	NVP 32	AA 6.5
--------	-------------	--------------	-----------	-----------

[0186] 然后将丙烯酸聚合物进料到加热至204℃的双螺杆挤出机中。以相对于丙烯酸聚合物的重量的20重量%将MOWITAL B60H进料到挤出机中。使用落锤锻模将聚合物混合物挤出到未处理的PET衬件上。对照C的聚合单元的重量%在表4B中列出。

[0187] 表4A:膜组合物中聚合单元的重量%

实施例	低 Tg 单体	高 Tg 单体 IBOA	氮气 极性 单体	极性 单体	PVB B60H	交联剂	*添加剂
[0188] 1	2-OA 35.91	19.95	NNDMA 23.94		20		
2	2-OA 35.93	19.96	NNDMA 23.95		19.96		H15 二氧化硅 1.06
3	2-OA 33.03	18.36	NNDMA 22.05	CD9055 5.59	18.35	CN963B80 2.39	Paraplex A8600 0.60
4	2-OA	19.43	NNDMA	CD9055	19.42	CN963B80	硼酸锌

	34.95		23.33	0.11		2.53	4.82
[0189] 5	2-EHA 30.08	8.32		AA 18.62 HEA 21.01	16.64	CN963B80 2.64 Desmodur XP2617 2.53	
6	2-EHA 30.96	8.57		AA 16.29 HEA 21.63	17.13	CN963B80 2.71 Desmodur XP2617 2.54	TiO ₂ 14.48

[0190] 表4B:膜组合物中聚合单元的重量%

实施例	低 Tg 单体	高 Tg 单体 IBOA	氮气 极性 单体	极性 单体	PVB B60H	交联剂	添加剂
7	2-EHA 30.84	8.53		AA 16.31 HEA 21.55	17.07	CN963B80 2.70 Desmodur XP2617 2.84	炭黑 0.84
8	2-EHA 31.55	8.73		AA 17.29 HEA 22.04	17.46	CN963B80 2.77	
[0191] 9	2-EHA 20.3	2.8	NVP 13.6	AA 10.2 HEA 22.0	13.6	CN963B80 2.0 Desmodur XP2371 15.6	TiO ₂ 11.5
10	2-EHA 20.3	2.8	NVP 13.6	AA 10.2 HEA 22.0	13.6	CN963B80 2.0 Desmodur N3600 15.6	TiO ₂ 11.5
11	2-EHA 36.9	10.2		AA 4.2 HEA 25.8	13.6	DPA 2.9	
12	24	32		AA 10 HEA 10	16.8	7.0 CN965	0.2 Irganox 651
[0192] 13	2-EHA 37.5	10.4	NVP 25		20.8	6.0 C93B80	0.2 Irganox 651
对照 C	2-EHA 38.40	10.64	NVP 25.60	AA 5.20	20.00		

[0193] 对照F为分子量为50,000g/mol的聚甲基丙烯酸甲酯和PVB (B60H) 的按重量计50/50的混合物。

[0194] 对照G为分子量为350,000g/mol的聚甲基丙烯酸甲酯和PVB (B60H) 的按重量计50/50的混合物。

[0195] 如前所述,使膜经受DSC以及拉伸强度和断裂伸长率测试。结果记录于表5中。

[0196] 表5

实施例	Tg (°C)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率	凝胶含量%
对照 A (无 PVB)	26.9	12.3	186%	
对照 B (无 PVB)	17.5	11.0	300%	
1	38.9	19.4	299%	71
2	42.9	20.7	175%	NM
3	36.6	19.8	179%	NM
4	35	18.3	176%	84
5	35.4	24.4	159%	NM
6	38	21.5	152%	95
7	30.5	12.0	156%	NM
8	36.5	34.3	205%	95
9	49	19.7	172%	93
10	57.9	38.9	7%	95
11	53.5	27.6	200%	94
12	41.9	30.3	210%	85
13	51.9	25.3	211	37.5
对照 C	29.3	3.6	55%	
对照 F				4.0
对照 G				0

[0197] [0198] NM-未测量

[0199] 使用来自TA仪器公司(TA Instruments)的DMAQ800在拉伸模式下通过动态力学分析(DMA)对实施例7进行分析,以将每个样品的物理特性表征为温度的函数。将矩形样品(宽6.2mm且厚度0.05mm至0.07mm)夹持到17mm至19mm长度的仪器的膜张力夹钳中。关闭加热炉并且将温度平衡在-50°C下并保持5分钟。然后将温度以3°C/min从-50°C阶升至50°C,同时将样品以10Hz的频率和0.1%的恒定应变振荡。虽然在温度斜坡期间记录了材料的许多物理参数,但是在25°C下的拉伸储能模量(E')记录为1770MPa(即 1.77×10^{10} 达因/cm²)。

[0200] 使用前述拉伸永久变形测试方法评估实施例12的适形能力。拉伸永久变形%为31.5%。

[0201] 多层膜

[0202] 制备具有两层的多层膜(实施例14)。第一层为与实施例12相同的组合物且具有3密耳的厚度。第二层为具有以下组合物的具有3.5密耳的厚度的(可热粘结的)组合物。

I0A	AA	B60HH	Irg 651	DPA
79.2%	8.8%	8.8%	0.3%	2.9%

[0203] [0204] 将第二层涂覆在固化的第一层上。以与前述相同的方式,用UVA光固化这两个膜层。使多层膜经受与前述相同的测试。测试结果为如下:

[0205] 拉伸强度:3200psi

[0206] 断裂伸长率:210%

[0207] 杨氏模量:81,500psi (555MPa)

[0208] 固化的(可热粘结的)第二膜层的Tg=-32.6°C

[0209] 固化的第一膜层的 $T_g=41.9^{\circ}\text{C}$ 。