



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108430769 B

(45) 授权公告日 2021.07.16

(21) 申请号 201680075279.7
(22) 申请日 2016.12.13
(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108430769 A
(43) 申请公布日 2018.08.21

K·M·莱万多夫斯基
D·D·范斯勒 K·R·里昂
A·L·韦克尔 T·J·赫布林克
A·K·哈尔克 E·D·肖基
A·M·伦斯特罗姆 S·S·麦基
T·P·科伦

(30) 优先权数据
62/270,750 2015.12.22 US
62/346,833 2016.06.07 US
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.21
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/066309 2016.12.13
(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/112453 EN 2017.06.29

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256
代理人 李勇 徐一琨

(51) Int.Cl.
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

(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 C·S·托马斯
A·F·舒尔茨 T·Y·H·怀廷

(56) 对比文件
CN 104662085 A,2015.05.27
CN 101522790 A,2009.09.02
W0 2005058594 A1,2005.06.30
JP 2007277050 A,2007.10.25

审查员 李闪

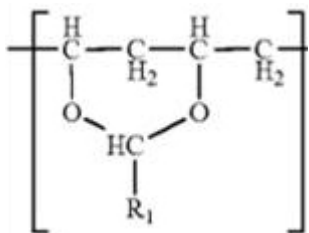
权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称
包括第二层的丙烯酸类聚乙烯醇缩醛膜

(57) 摘要
本发明描述了一种膜,所述膜包括具有在30℃至60℃范围内Tg的第一膜层。所述第一膜层包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物。所述膜还包括靠近所述第一膜层的第二层。所述第二层不同于所述第一膜层。所述第二层可以是固化的(甲基)丙烯酸类聚合物膜或涂层;背衬诸如热塑性聚合物、织造或非织造织物、金属箔、纸、泡沫;或覆盖膜诸如含氟聚合物。

1. 一种膜,包括:

第一膜层,所述第一膜层具有通过差示扫描量热法测得的在30℃至60℃范围内的单一T_g并包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物,所述聚乙烯醇缩醛聚合物包含具有下式的聚合单元



其中R₁为氢或C1-C7烷基基团;

靠近所述第一膜层的第二层,前提条件是所述第二层不包含具有小于30℃的T_g的、(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛树脂组合物。

2. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第二层不是热塑性的。

3. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第二层具有至少20%的凝胶含量。

4. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第二层包含固化的(甲基)丙烯酸类聚合物和任选的聚乙烯醇缩醛聚合物。

5. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第二层具有不大于60℃的T_g。

6. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第二层具有大于60℃的T_g。

7. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第一膜层和/或所述第二层包含装饰性添加剂。

8. 根据权利要求7所述的膜,其中所述装饰性添加剂是着色剂。

9. 根据权利要求8所述的膜,其中所述着色剂是颜料。

10. 根据权利要求4所述的膜,其中所述第二层的所述固化的(甲基)丙烯酸类聚合物包含多官能(甲基)丙烯酸酯单体或低聚物的聚合单元。

11. 根据权利要求10所述的膜,其中所述第二层的所述固化的(甲基)丙烯酸类组合物包含大于10重量%的所述多官能(甲基)丙烯酸酯单体或低聚物的聚合单元。

12. 根据权利要求4所述的膜,其中所述第二层的所述固化的(甲基)丙烯酸类组合物包含至少一种含有可自由基聚合的有机硅基团的单体或聚合物。

13. 根据权利要求4所述的膜,其中所述固化的(甲基)丙烯酸类聚合物包含至少一种含有可自由基聚合的氟基团的单体或聚合物。

14. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜具有在25℃和1赫兹下至少1MPa的拉伸弹性模量。

15. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第一膜层和/或所述第二层包含25重量%至85重量%的具有小于0℃的T_g的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元。

16. 根据权利要求15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-40℃的T_g。

17. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第一膜层和/或所述第二层包含(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。

18. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第二层包含聚乙烯醇缩丁醛聚合物。

19. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第一膜层和/或所述第二层包含5重量%至30重量%的聚乙烯醇缩醛聚合物。

20. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第一膜层和/或所述第二层包含光引发剂。

21. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第二层是选自聚合物膜、织造或非织造织物、金属箔、纸、泡沫以及它们的组合的背衬。

22. 根据权利要求21所述的膜,其中所述背衬包含热塑性聚合物,所述热塑性聚合物选自聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚(甲基)丙烯酸类聚合物和ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)。

23. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第一膜层还包括金属或金属氧化物层。

24. 根据权利要求1所述的膜,还包括覆盖膜,或者所述第二层为覆盖膜。

25. 根据权利要求24所述的膜,其中所述覆盖膜选自含氟聚合物、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚(甲基)丙烯酸类聚合物和ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)。

26. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第一膜层包含不超过25wt%的无机氧化物材料。

27. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第一膜层的所述(甲基)丙烯酸类聚合物是无规聚合物。

28. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第二层包含(甲基)丙烯酸类聚合物并具有至少30°C的T_g。

29. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第二层是保护性涂料,所述保护性涂料包含:

(甲基)丙烯酸类聚合物,所述(甲基)丙烯酸类聚合物包含:

10重量%至60重量%的具有小于0°C的T_g的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元;

至少10重量%的具有大于40°C的T_g的(甲基)丙烯酸烷基酯单体;

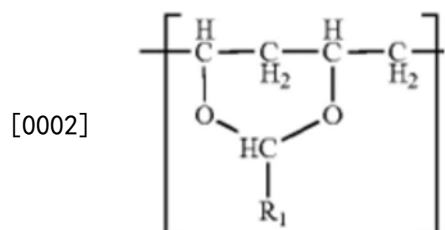
至少20重量%的(甲基)丙烯酸酯交联剂;以及

至少一种包含可自由基聚合的基团和有机硅基团或氟化基团的单体或聚合物。

包括第二层的丙烯酸类聚乙烯醇缩醛膜

发明内容

[0001] 在一个实施方案中,描述了一种膜,该膜包括具有在30℃至60℃范围内的T_g的第一膜层。该第一膜层包含(甲基)丙烯酸类聚合物和包含具有下式的聚合单元的聚乙烯醇缩醛聚合物



[0003] 其中R₁为氢或C1-C7烷基基团。这种膜还包括靠近第一膜层的第二层。第二层不同于第一膜层。第二层不包含具有小于30℃的T_g的(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物。

具体实施方式

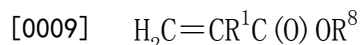
[0004] 本发明描述了包括多于一层的膜。这种膜包括至少一层,即包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物的第一膜层。

[0005] 第一膜层包含衍生自(例如,非叔)醇的一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的聚合单元,该醇包含1至14个碳原子并且优选地包含平均4至12个碳原子。

[0006] 单体的示例包括丙烯酸或甲基丙烯酸与非叔醇的酯,该非叔醇诸如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、1-己醇、2-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、2-乙基-1-丁醇;3,5,5-三甲基-1-己醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、异辛醇、2-乙基-1-己醇、1-癸醇、2-丙基庚醇、1-十二烷醇、1-十三烷醇、1-十四烷醇等等。

[0007] 第一膜层包含一种或多种低T_g(甲基)丙烯酸酯单体(即,(甲基)丙烯酸酯单体在反应形成均聚物时具有不大于0℃的T_g)的聚合单元。在一些实施方案中,低T_g单体具有不大于-5℃或不大于-10℃的T_g。这些均聚物的T_g通常大于或等于-80℃、大于或等于-70℃、大于或等于-60℃或者大于或等于-50℃。

[0008] 低T_g单体可具有下式



[0010] 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。

[0011] 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、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。

[0012] 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。

[0013] 在一些实施方案中,第一膜层包含至少一种低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,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。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,诸如(甲基)丙烯酸2-辛酯。

[0014] 基于聚合单元的总重量(即,不包括无机填料或其它添加剂),第一膜层通常包含至少10重量%、15重量%、20重量%或25重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯低T_g单体(该单体例如具有小于0℃的T_g)的聚合单元。如本文所用,聚合单元的重量%是指基于(甲基)丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物以及(当存在时)交联剂的总重量的重量%。基于聚合单元的总重量,第一膜层通常包含不大于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℃的T_g。

[0015] 在其它实施方案中,基于(甲基)丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物以及(当存在时)交联剂的聚合单元的总重量,第一膜层包含小于10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℃的T_g。例如,单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元的最低浓度可为0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%或9重量%,该单体具有小于0℃的T_g。

[0016] 当第一膜层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%与存在于总第一膜层组合物中的此类聚合单元的重量%大致相同。然而,当第一膜层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,总第一膜层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至多25重量%。因此,在包含此类不可聚合添加剂的第一膜层的情况下,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,当第一膜层包含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减少20%,即至少8重量%、12重量%等。

[0017] 第一膜层通常包含至少一种(例如非极性)高T_g单体,也就是说,该(甲基)丙烯酸酯单体在反应形成均聚物时具有大于0℃的T_g。高T_g单体更通常具有大于5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃或40℃的T_g。

[0018] 在典型的实施方案中,第一膜层包含至少一种高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、甲基丙烯酸硬脂基酯、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。

[0019] 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),

第一膜层包含至少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,第一膜层包含不大于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,第一膜层包含小于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该聚合单元。

[0020] 在其它实施方案中,基于(甲基)丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物以及(当存在时)交联剂的聚合单元的总重量,第一膜层包含大于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℃的T_g。例如,单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元的最高浓度可为50重量%、60重量%、70重量%、80重量%或90重量%,该单体具有大于40℃的T_g。

[0021] 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。一些示例性单体的T_g也在W0 2016/094277中有所报告;其以引用方式并入本文中。

[0022] 在典型的实施方案中,第一膜层还包含至少10重量%、15重量%或20重量%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)聚合物与高T_g和低T_g(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℃的T_g,但T_g可小于高T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体。

[0023] 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。

[0024] 在一些实施方案中,第一膜层包含酸官能单体(高T_g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下列的那些:烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸以及它们的混合物。此类化合物的示例包括选自下列的那些: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-羧乙酯、甲基丙烯酸2-磺乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、乙烯基膦酸以及它们的混合物。

[0025] 在一些实施方案中,第一膜层包含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,第一膜层组合物包含至少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,第一膜层组合物包含小于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该聚合单元。

[0026] 在一些实施方案中,第一膜层包含非酸官能极性单体。

[0027] 一类非酸官能极性单体包括含氮单体。代表性示例包括N-乙烯基吡咯烷酮;N-乙烯基己内酰胺;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,第一膜层包含至少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,第一膜层包含小于1.0重量%、0.5重量%、0.1重量%的含氮单体的聚合单元或不该聚合单元。

[0028] 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。

[0029] 在一些实施方案中,第一膜层包含至少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,第一膜层包含小于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。

[0030] 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。第一膜层通常包含至少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。

[0031] 第一膜层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,第一膜层包含至少0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%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,第一膜层包含小于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。

[0032] 在一些有利的实施方案中,(甲基)丙烯酸类聚合物的聚合单元含有脂族基团并且缺少芳族部分。

[0033] 在典型的实施方案中,(例如溶剂)单体被聚合以形成无规的(甲基)丙烯酸类聚合物共聚物。

[0034] 本发明中所用的聚乙烯醇缩醛聚合物例如通过使聚乙烯醇与醛反应来获得,如本领域中已知的并在此前引用的W02016/094277中更详细地描述。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。

[0035] 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)聚合物的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。聚乙烯醇的含量通常在聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物的约10重量%至30重量%的范围内。在一些实施方案中,聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物的聚乙烯醇的含量在约15重量%至25重量%的范围内。聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物的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)聚合物的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。

[0036] 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,也称为正丁醛(butanal)。聚乙烯醇缩丁醛(“PVB”)聚合物可以商品名“MowitalTM”从可乐丽公司(Kuraray)商购获得并且以商品名“ButvarTM”从首诺公司(Solutia)商购获得。

[0037] 在一些实施方案中,聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物具有在约60°C至最高约75°C或80°C范围内的T_g。在一些实施方案中,聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物的T_g为至少65°C或70°C。当其它醛(诸如正辛醛)用于制备聚乙烯醇缩醛聚合物时,T_g可小于65°C或60°C。聚乙烯醇缩醛聚合物的T_g通常为至少35°C、40°C或45°C。当聚乙烯醇缩醛聚合物具有小于60°C的T_g时,相比于利用聚乙烯醇缩丁醛聚合物的那些,在第一膜层组合物中可以采用较高浓度的高T_g单体。当其它醛(诸如乙醛)用于制备聚乙烯醇缩醛聚合物时,T_g可大于

75℃或80℃。当聚乙烯醇缩醛聚合物具有大于70℃的T_g时,相比于利用聚乙烯醇缩丁醛聚合物的那些,在第一膜层组合物中可以采用较高浓度的低T_g单体。

[0038] 在一些实施方案中,聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物通常具有至少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(M_w)。在一些有利的实施方案中,聚缩醛(例如,PVB)聚合物具有至少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(M_w)。

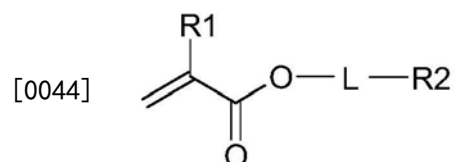
[0039] 在一些实施方案中,基于(甲基)丙烯酸酯聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物以及(当存在时)交联剂的聚合单元的总重量,第一膜层包含5重量%至30重量%的聚乙烯醇缩醛聚合物诸如聚乙烯醇缩丁醛。在一些实施方案中,第一膜层包含至少10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%或15重量%的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物。在一些实施方案中,第一膜层包含不大于25重量%或20重量%的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物。当第一膜层包含具有小于50,000g/mol的平均分子量(M_w)的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物时,第一膜层可包含更高浓度的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物,诸如35重量%或40重量%。因此,该膜和组合物包含少量的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)树脂结合多量的(甲基)丙烯酸类聚合物。(甲基)丙烯酸类聚合物的量通常为膜的至少50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%或95重量%。

[0040] 在其它实施方案中,基于(甲基)丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物以及(当存在时)交联剂的聚合单元的总重量,第一膜层包含小于5重量%的聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物。例如,聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物的最低浓度可为0.5重量%、1重量%、1.5重量%、2重量%、1.5重量%、3重量%、3.5重量%、4重量%或4.5重量%。

[0041] 在一些实施方案中,第一膜层包含聚合交联剂单元。在一些实施方案中,交联剂为能够使(甲基)丙烯酸类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。

[0042] 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。

[0043] 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



[0045] R₁为H或CH₃,

[0046] L为任意的连接基团;并且

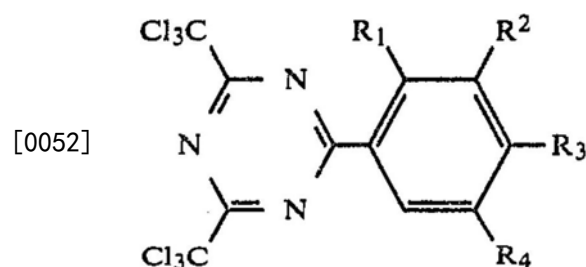
[0047] R₂为烯烃基团,该烯烃基团是任选地被取代的。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 在一些实施方案中,第一膜层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。

[0051] 三嗪交联化合物可具有下式。



[0053] 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。

[0054] 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)丙烯酸类聚合物(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物。

[0055] 可采用两种或更多种交联剂的各种组合。

[0056] 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)聚合物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,第一膜层包含此类量的聚合交联剂单元。

[0057] 在其他实施方案中,基于(甲基)丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物以及(当存在时)交联剂的聚合单元的总重量,第一膜层包含大于10重量%的聚合交联剂单元。例如,聚合交联剂单元的最高浓度的范围可高达50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%或80重量%。

[0058] 第一膜层可通过各种技术来聚合,但是优选地通过无溶剂辐射聚合法来聚合,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,第一膜层包含零或不大于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第一膜层的方法包括将聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物溶解在(甲基)丙烯酸类聚合物的未聚合溶剂单体中,从而形成足够粘度的可涂覆组合物。

[0059] 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)丙烯酸类聚合物的浆料组合物。

[0060] 可在部分聚合(甲基)丙烯酸类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,可涂覆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。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。

[0061] 可涂覆组合物的粘度在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,粘度不大于约75,000;50,000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。

[0062] 该方法可形成比可通过将预聚合的(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物进行溶剂共混来使用的更高分子量的(甲基)丙烯酸类聚合物。更高分子量的(甲基)丙烯酸类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)丙烯酸类聚合物而变大,这使得相邻(例如,膜)层的表面上的润湿度增加。

[0063] 第一膜层组合物的分子量可甚至通过包含交联剂而进一步增加。

[0064] 高分子量(甲基)丙烯酸类聚合物以及第一膜层通常具有至少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)的示例中所描述的凝胶含量测试方法所测量的)。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%。当(甲基)丙烯酸类聚合物具有高凝胶含量时,它通常不是热塑性的。

[0065] 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胶凝或析出一般导致较低的分子量。因此,第一膜层组合物可不含不可聚合的有机溶剂。

[0066] 可用的光引发剂包括:苯偶姻醚,诸如苯偶姻甲醚和苯偶姻异丙醚;取代的苯乙酮诸如2,2-二甲氧基-2-二苯基乙酮光引发剂(以商品名IRGACURE651或ESACURE KB-1光引发剂(宾夕法尼亚州威彻斯特的沙多玛公司(Sartomer Co., West Chester, PA))获得),以及二甲基羟基苯乙酮;取代的 α -酮醇,诸如2-甲基-2-羟基苯丙酮;芳族磺酰氯,诸如2-萘磺酰氯;光敏肟,诸如1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基-羰基)肟;单-或双-酰基氧化膦,诸如IRGANOX 819或LUCIRIN TP0。

[0067] 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,所述自由基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,即可添加光引发剂。此类可聚合的光引发剂例如在U.S. 5,902,836和5,506,279(Gaddam等人)中有所描述。

[0068] 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。

[0069] 可使用常规的涂覆技术将第一膜层组合物涂覆在(例如,非结构化)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膜组合物。涂层厚度可变化。膜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

类溶剂单体中为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。可通过进一步稀释可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)固化第一膜层的厚度而变化。

[0070] 经过涂覆的剥离衬垫可以在固化之前与第二层接触。或者,第一膜层可以在靠近第一层设置第二层之前固化。

[0071] 第一膜层组合物和光引发剂可以用具有在280至425纳米范围内的最大UVA的活化UV辐射辐照,以使单体组分聚合。UV光源可具有不同类型。低光强度光源(诸如黑光灯)通常提供范围在0.1或0.5mW/cm²(毫瓦每平方厘米)至10mW/cm²内的强度(如根据经美国国家标准与技术研究所批准的程序,如例如用由弗吉尼亚州斯特林市的电子仪器与技术公司(Electronic Instrumentation&Technology, Inc. (Sterling, VA))制造的UVIMAP UM 365L-S辐射计所测量)。高光强度光源通常提供大于10、15或20mW/cm²至最高450mW/cm²或更高范围内的强度。在一些实施方案中,高强度光源提供高达500、600、700、800、900或1000mW/cm²的强度。使单体组分聚合的UV光可由各种光源(诸如发光二极管(LED)、黑光灯、中压汞灯等或它们的组合)提供。单体组分也可用购自辐深紫外线系统公司(Fusion UV Systems Inc)的更高强度光源来聚合。用于聚合和固化的UV曝光时间可根据所用光源的强度而变化。例如,用低强度光源完全固化可以用在约30至300秒范围内的曝光时间实现;然而,用高强度光源完全固化可以用在约5至20秒范围内的更短曝光时间实现。用高强度光源部分固化通常可以用在约2秒至约5或10秒范围内的曝光时间实现。

[0072] 在一些实施方案中,第一膜层是透明的并具有至少90%的可见光透射率。在一些实施方案中,该膜、膜层以及(甲基)丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)以及(当存在时)交联剂的组合物是透明的,如根据在共同提交的美国专利申请No.15/175458中描述的测试方法所测量,具有至少90%、91%、92%、93%、94%或95%的可见光透射率。在一些实施方案中,清晰度为至少90%、91%、92%、93%、94%或95%。透射率和清晰度通常小于100%。在一些实施方案中,雾度小于15%或10%。在一些实施方案中,雾度小于9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%或2%。雾度可为至少0.5%。

[0073] 在其他实施方案中,第一膜层是不透明(例如白色)或反射的。

[0074] 该膜(例如第一膜层或第二膜层)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、抗冲击剂、填料、消光剂、阻燃剂(例如,硼酸锌)等等。填料或颜料的一些示例包括无机氧化物材料诸如氧化锌、二氧化钛、二氧化硅、炭黑、碳酸钙、三氧化铋、金属粉末、云母、石墨、滑石、陶瓷微球、玻璃或聚合物珠或泡、纤维、淀粉等。

[0075] 当存在时,添加剂的量可为至少0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%或0.5重量%。在一些实施方案中,添加剂的量不大于总第一膜层组合物的25重量%、20重量%、15重量%、10重量%或5重量%。在其它实施方案中,添加剂的浓度范围可高达总第一膜层组合物的40重量%、45重量%、50重量%、55重量%或约65重量%。

[0076] 在一些实施方案中,第一膜层不含增塑剂、增粘剂以及它们的组合。在其它实施方案中,第一膜层组合物包含不大于总第一膜层组合物的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更优选的。

[0077] 在一些实施方案中,第一膜层组合物包含热解法二氧化硅。(例如,热解法)二氧化硅的浓度可变化。在一些实施方案中,第一膜层包含至少0.5重量%或1.0重量%的(例如热解法)二氧化硅。

[0078] 第一膜层可使用多种技术来表征。虽然共聚物的T_g可通过使用福克斯公式(Fox equation)基于组分单体的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。第一膜层的T_g是指中点T_g,如通过差示扫描量热法(DSC)根据此前引用的W02016/094277中所描述的测试方法所测量的。当膜和(例如,辐射)固化组合物包含具有大于150℃的T_g的单体时,将DSC测试温度的上限选择成高于最高T_g单体的上限。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T_g低10℃-12℃。因此,如根据DSC测量的60℃的T_g等同当根据如刚刚描述的DMA测量时的70-72℃。

[0079] 第一膜层的T_g通常为至少20℃、25℃或30℃,范围高达55℃、56℃、57℃、58℃、59℃或60℃。在一些实施方案中,第一膜层的T_g为至少31℃、32℃、33℃、34℃或35℃。在其它实施方案中,第一膜层的T_g为至少36℃、37℃、38℃、39℃或40℃。在仍其它实施方案中,第一膜层的T_g为至少41℃、42℃、43℃、44℃或45℃。在一些实施方案中,第一膜层如通过DSC测量表现出单一T_g。因此,单独的聚合(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物或该组合物与交联剂的组合可表现出单一T_g。

[0080] 单一T_g是单(例如,连续)相形态的标志之一。因此,该膜以及单独的聚合(甲基)丙烯酸类聚合物与聚乙烯醇缩醛聚合物组合物或它们与交联剂的组合可表征为单(例如,连续)相。或者,该膜或(例如辐射)固化组合物可通过透射电子显微镜(TEM),根据在共同提交的美国专利申请代理人案卷号75577US004中描述的测试方法来测试。具有低雾度和高透射率的膜优选单(例如,连续)相形态。

[0081] 在其它实施方案中,该膜以及单独的聚合(甲基)丙烯酸类聚合物与聚乙烯醇缩醛聚合物组合物或它们与交联剂的组合可表征为在(甲基)丙烯酸类聚合物的连续相中具有聚乙烯醇缩醛(例如,丁醛)的分散相。平均分散尺寸可通过利用TEM取分散相中随机选择粒子(例如100个粒子)的直径的平均值来计算。平均分散尺寸可在0.1微米至10微米的范围内。在一些实施方案中,平均分散尺寸小于0.5、0.3、0.4、0.3、0.1微米。

[0082] 小于0.1微米的平均分散尺寸也可提供具有低雾度和高透射率的膜。

[0083] 第一膜层的特征可在于根据此前引用的W0 2016/094277中描述的测试方法的拉伸强度和伸长率。在一些实施方案中,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为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%。

[0084] 第一膜层优选在室温(25℃)下并优选在范围高达(120°F) 50℃的(例如储存或运输)温度下触摸起来不发粘。在一些实施方案中,第一膜层可表现出对玻璃的低粘合水平。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。

[0085] 这种膜还包括靠近第一膜层的第二层。第二层可与第一膜层接触,或者底漆或粘合增进处理可以设置在(例如,基体)第一膜层和第二层(例如背衬、硬质涂层、覆盖膜)之间。在又一个实施方案中,粘合剂可设置在第一膜层和第二层之间。在典型的实施方案中,

第二层是连续、非结构化的。该膜可包括不只一个第二层。

[0086] 合适的底漆的示例包括氯化的聚烯烃、聚酰胺,以及在美国专利No.5,677,376、No.5,623,010中公开的改性的聚合物和在W0 98/15601和W0 99/03907中公开的那些,以及其它改性的丙烯酸类聚合物。基膜层和/或背衬也可经受粘合增进处理,诸如空气或氮气电晕处理、等离子体、火焰或光化辐射。

[0087] 第二层不同于第一膜层。当第二层是透明的时,它可用作膜内的任何层,诸如背衬或覆盖膜。当第二膜层是不透明(例如,白色)或反射的时,它通常用作背衬或中间层。

[0088] 在一些实施方案中,第二层是预成形的(例如,挤出的)膜。在其它实施方案中,第二层是通过干燥并任选地固化基于溶剂的涂料组合物或基于水的涂料组合物而成形的。

[0089] 在一些实施方案中,第二层也包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物。在该实施方案中,第二层的Tg不小于30℃。而是Tg为至少30℃或35℃或更高。

[0090] 当第一膜层和第二(例如,膜)层均包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物时,这两种组合物并不相同。例如,这两种组合物可具有不同的颜色、不同的不透明度或指定单体的不同浓度的聚合单元。

[0091] 在一些实施方案中,第二(例如,膜)层包含通常具有至少30℃的Tg的固化例如(甲基)丙烯酸类组合物。在一些实施方案中,第二(例如,膜)层具有比第一膜层高的玻璃化转变温度Tg。在一些实施方案中,第二(例如,膜)层的Tg大于40℃、45℃、50℃、55℃或60℃。在一些实施方案中,第二层可表征为硬质涂层或顶涂层。

[0092] 在一些实施方案中,第二层包含(例如,可自由基)聚合的组合物,该组合物包含(甲基)丙烯酸类聚合物,不含聚乙烯醇缩醛聚合物。

[0093] 第二层的(甲基)丙烯酸类聚合物组合物可包含至少50重量%、60重量%、70重量%、80重量%或90重量%的一种或多种多官能可自由基聚合单体和/或低聚物的聚合单元,其一旦已涂覆上(例如,硬质涂层)组合物就可进行光固化。可用的多(甲基)丙烯酸酯单体和低聚物包括:

[0094] (a) 二(甲基)丙烯酸酯,诸如1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇单丙烯酸酯单甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、烷氧化脂族二丙烯酸酯、烷氧化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧化己二醇二丙烯酸酯、烷氧化新戊二醇二丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸酯二丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸酯二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二丙烯酸酯、羟基新戊醛改性的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三环癸二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯;

[0095] (b) 三(甲基)丙烯酸酯,诸如甘油三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三丙烯酸酯(例如,乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、丙氧基化三丙烯酸酯(例如,丙氧基化甘油三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯;

[0096] (c) 更高官能度的(甲基)丙烯酸酯,诸如双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯和己内酯改性的二季戊四醇六丙烯酸酯。

[0097] 也可采用低聚的(甲基)丙烯酸酯,诸如聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯。

[0098] 在一些实施方案中,第二层的可聚合组合物同时包含聚(甲基)丙烯酸酯和聚氨酯材料,其可被称为“聚氨酯丙烯酸酯”。

[0099] 各种(甲基)丙烯酸酯单体和低聚物可从供应商处获得,供应商例如:宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Company (Exton, Pennsylvania));佐治亚州士麦那UCB化学公司(UCB Chemicals Corporation (Smyrna, Georgia));和威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin))。

[0100] 在一些实施方案中,第二(例如,膜)层包含至少一种含有有机硅基团或氟化基团的单体、低聚物或聚合物。包含这种有机硅基团或氟化基团通常降低涂料组合物的表面能,并从而可表征为低表面能基团。

[0101] 包含有机硅基团或氟化基团的材料通常相对低,因此这类材料可表征为低表面能添加剂。

[0102] 第二(例如,膜)层通常包含至少0.05重量%,并优选至少0.10重量%的一种或多种低表面能添加剂的固体。低表面能添加剂的总量范围可高达10重量%固体。在一些实施方案中,低表面能添加剂的量的范围可高达1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的固体。

[0103] 多种氟化的低表面能基团是已知的,其包括全氟烷基基团和全氟聚醚基团。

[0104] 可优选氟化基团(尤其全氟聚醚基团)以同时提供斥墨性。

[0105] 当以商品名“Sharpie”商购获得的钢笔的墨水聚集成离散液滴并可通过用薄纸或纸巾擦拭暴露的表面而轻易地除去时,该固化的表面层和带涂层的制品表现出“斥墨性”,薄纸或纸巾诸如以商品名“SURPASS FACIAL TISSUE”购自佐治亚州罗斯韦尔金佰利公司(Kimberly Clark Corporation (Roswell, GA))的薄纸。

[0106] 包括本文所述的经固化的涂层的表面优选地表现出至少70度的与水的高前进接触角。更优选地,与水的前进接触角为至少80度,并且更优选地为至少90度。包含氟化添加剂和有机硅添加剂的固化涂料组合物(例如,TEGO[®]Rad 2100)通常表现出与水的高前进接触角。

[0107] 包括本文所述的经固化的涂层的表面优选地表现出至少40、45或50度且通常不大于60度的与十六烷的后退接触角。

[0108] 全氟聚醚基团 R_f 可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合,并且可以是饱和或不饱和的。全氟聚醚具有至少两个链中氧杂原子。示例性全氟聚醚包括但不限于具有选自以下的全氟化重复单元的那些: $-(C_pF_{2p})-$ 、 $-(C_pF_{2p}O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_pF_{2p}O)-$ 、 $-(C_pF_{2p}CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2CF(Z)O)-$ 、或它们的组合。在这些重复单元中,p通常为1至10的整数。在一些实施方案中,p为1到8、1到6、1到4或1到3的整数。基团Z为全氟烷基基团、全氟醚基团、全氟聚醚基团或全氟烷氧基基团,所有这些基团都可以是直链的、支链的或环状的。Z基团通常具有不超过12个的碳原子、不超过10个的碳原子、或不超过9个的碳原子、不超过4个的碳原子、不超过3个的碳原子、不超过2个的碳原子,或不超过1个的碳原子。在一些实施方案中,Z基团可具有不超过4个、不超过3个、不超过2个、不超过1个的氧原子、或不具有氧原子。在这些全氟聚醚结构中,不同的重复单元可沿链随机分布。

[0109] R_f 可以是一价的或二价的。在其中 R_f 为一价的一些化合物中,末端基团可以是 $(C_p F_{2p+1})-$ 、 $(C_p F_{2p+1} O)-$ 、 $(X' C_p F_{2p+1})-$ 或 $(X' C_p F_{2p+1})-$,其中 X' 为氢、氯或溴, p 为1到10的整数。在一价 R_f 基团的一些实施方案中,末端基团为全氟化的,并且 p 为1到10、1到8、1到6、1到4或1到3的整数。示例性一价 R_f 基团包括 $CF_3 O (C_2 F_4 O)_n CF_2-$ 、 $C_3 F_7 O (CF_2 CF_2 CF_2 O)_n CF_2 CF_2-$ 和 $C_3 F_7 O (CF (CF_3) CF_2 O)_n CF (CF_3)-$,其中 n 具有0至50、1至50、3至30、3至15或3至10的平均值。

[0110] 二价 R_f 基团的合适结构包括但不限于:

[0111] $-CF_2 O (CF_2 O)_q (C_2 F_4 O)_n CF_2-$ 、 $-(CF_2)_3 O (C_4 F_8 O)_n (CF_2)_3-$ 、 $-CF_2 O (C_2 F_4 O)_n CF_2-$ 、 $-CF_2 CF_2 O (CF_2 CF_2 CF_2 O)_n CF_2 CF_2-$ 和 $-CF (CF_3) (OCF_2 CF (CF_3))_s OC_t F_{2t} O (CF (CF_3) CF_2 O)_n CF (CF_3)-$,其中 q 具有0至50、1至50、3至30、3至15或3至10的平均值; n 具有0至50、3至30、3至15或3至10的平均值; s 具有0至50、1至50、3至30、3至15或3至10的平均值;总和 $(n+s)$ 具有0至50或4至40的平均值;总和 $(q+n)$ 大于0;并且 t 为2至6的整数。

[0112] 对于其中 R_f 为二价并且两个(例如,末端)反应性基团与 R_f 键合(诸如,在二醇的情况下)的实施方案,这种二价单体的浓度足够低以避免可导致凝胶形成的过度交联。

[0113] 在一些实施方案中,第二(例如,膜)层包含全氟聚醚氨基甲酸酯添加剂。

[0114] 全氟聚醚氨基甲酸酯材料优选地由异氰酸酯反应性HFPO-材料制备。除非另有说明,否则“HFPO-”是指甲基酯 $F (CF (CF_3) CF_2 O)_a CF (CF_3) C (O) OCH_3$ 的端基 $F (CF (CF_3) CF_2 O)_a CF (CF_3)-$,其中“ a ”平均为2至15。在一些实施方案中,“ a ”平均在3和10之间,或 a 平均在5和8之间。这些种类通常作为具有一系列“ a ”值的低聚物的分配物或混合物的形式存在,从而 a 的平均值可以为非整数。例如,在一个实施方案中,“ a ”平均为6.2。HFPO-全氟聚醚材料的分子量根据重复单元数(“ a ”)从约940g/mol至约1600g/mol变化,其中1100g/mol至1400g/mol通常是优选的。

[0115] 在一个实施方案中,反应产物包含下式的全氟聚醚氨基甲酸酯添加剂:

[0116] $R_i - (NHC (O) XQR_f)_m - (NHC (O) OQ (A)_p)_n$;

[0117] 其中

[0118] R_i 为多异氰酸酯的残基;

[0119] X 为O、S或NR,其中 R 为H或具有1至4个碳的烷基基团;

[0120] R_f 为包含式 $F (R_{fc} O)_x C_d F_{2d}-$ 的基团的一价全氟聚醚部分,其中每个 R_{fc} 独立地为具有1至6个碳原子的氟化亚烷基基团;每个 x 为大于或等于2的整数,并且其中 d 为1至6的整数;

[0121] 每个 Q 独立地为化合价为至少2的连接基团;

[0122] A 为(甲基)丙烯酰基官能团 $-XC (O) C (R_2) =CH_2$,其中 R_2 为1至4个碳原子的烷基基团或H或F;

[0123] m 为至少1; n 为至少1; p 为2至6; $m+n$ 为2至10;其中具有下标 m 和 n 的每个基团衔接至 R_i 单元。

[0124] 与 R_f 基团缔合的 Q 为直链、支链或含环连接基团。 Q 可包括亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、亚烷芳基。 Q 可任选地包含杂原子,诸如O、N、和S以及它们的组合。 Q 也可任选地包含含有杂原子的官能团,例如羰基或磺酰基和它们的组合。

[0125] 当 X 为O时, Q 通常不为亚甲基,并因此含有两个或更多个碳原子。在一些实施方案中, X 为S或NR。在一些实施方案中, Q 为具有至少两个碳原子的亚烷基。在其它实施方案中, Q 为直链、支链或含环连接基团,此类基团选自亚芳基、亚芳烷基和亚烷芳基。在另外其它实

施方案中,Q含有诸如O、N和S的杂原子和/或诸如羰基和磺酰基的含杂原子的官能团。在其它实施方案中,Q为支链或含环亚烷基基团,此类亚烷基基团任选地含有选自O、N、S的杂原子和/或诸如羰基和磺酰基的含杂原子的官能团。在一些实施方案中,Q含有含氮基团,诸如酰胺基团,诸如 $-C(O)NHCH_2CH_2-$ 、 $-C(O)NH(CH_2)_6-$ 和 $-C(O)NH(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2-$ 。

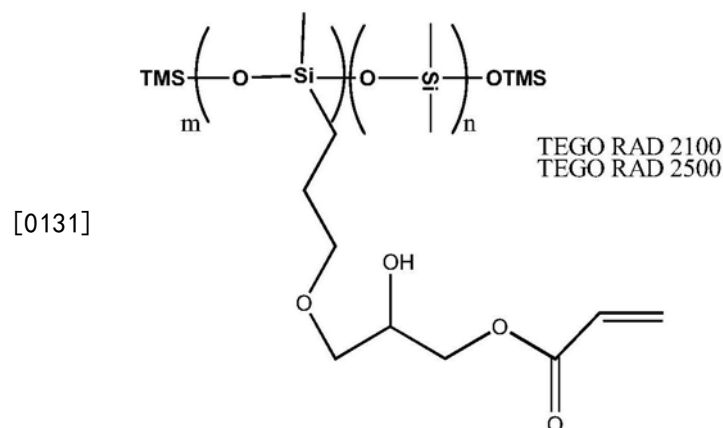
[0126] 如PCT公布W02006/102383中所述,可以利用各种全氟聚醚氨基甲酸酯添加剂;这些专利以引用方式并入本文。

[0127] 作为包含氟化基团的低表面能添加剂的替代或与之相结合,硬质涂层可包含含有有机硅基团的低表面能添加剂。

[0128] 在一个实施方案中,低表面能添加剂包含聚二甲基硅氧烷(PDMS)主链和至少一个(甲基)丙烯酸酯基团。

[0129] 在一个实施方案中,低表面能添加剂包含至少一个用(甲基)丙烯酸酯基团封端的烷氧基侧链。烷氧基侧链可任选地包含至少一个羟基取代基。此类有机硅(甲基)丙烯酸酯添加剂可从各种供应商处商购获得,诸如以商品名“TEGO Rad 2300”、“TEGO Rad 2250”、“TEGO Rad 2300”、“TEGO Rad2500”和“TEGO Rad 2700”得自迪高化学公司(Tego Chemie)。在这些添加剂中,“TEGO Rad 2100”提供了最低的棉绒引力。

[0130] 基于核磁共振(NMR)分析,据信“TEGO Rad 2100”和“TEGO Rad 2500”具有以下化学结构:



[0132] 其中n的范围为10至20,并且m的范围为0.5至5。

[0133] 在一些实施方案中,n的范围为14至16,并且m的范围为0.9至3。分子量的范围通常为约1000g/mol至2500g/mol。

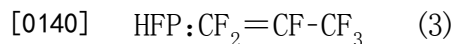
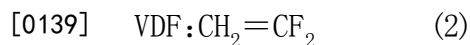
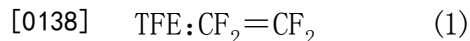
[0134] 基于热重量分析(根据示例中所述的测试方法),根据纤维素表面吸引力测试,具有小于12重量%的残基含量的有机硅(甲基)丙烯酸酯提供最低的雾度值。

[0135] 组合物包含低表面能添加剂,该添加剂包含已发现提供低棉绒引力的有机硅基团。在一些实施方案中,根据W0 2009/029438中所述的纤维素表面引力测试,表面层(例如,包含此类有机硅(甲基)丙烯酸酯添加剂)优选地具有小于20%、更优选地小于10%,并甚至更优选地小于5%的雾度。这些专利以引用方式并入本文。

[0136] 在一些实施方案中,第二层(例如,背衬、顶涂层或覆盖膜)包含含氟聚合物或由含氟聚合物组成。含氟聚合物通常衍生自一种或多种氟化的单体,诸如四氟乙烯(TFE)、氟乙烯(VF)、偏二氟乙烯(VDF)、六氟丙烯(HFP)、五氟丙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯(CTFE)、全氟乙烯基醚(包括全氟烯丙基乙烯基醚和全氟烷氧基乙烯基醚)、全氟烯丙基醚(包括全氟烷

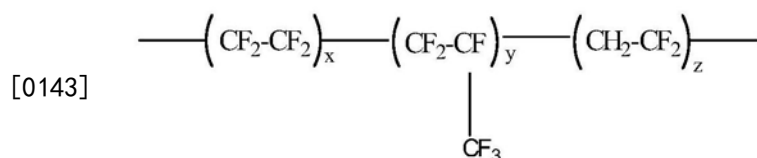
基烯丙基醚和全氟烷氧基烯丙基醚)、全氟烷基乙烯基单体和它们的组合。

[0137] 在一些实施方案中,含氟聚合物由称作四氟乙烯(“TFE”)、六氟丙烯(“HFP”)和偏二氟乙烯(“VDF”、“VF2”)的组分单体形成。这些组分的单体结构如下所示:



[0141] 该含氟聚合物优选地包含组分单体(HFP和VDF)中的至少两种,并且更优选以各种摩尔量包含所有三种组分单体。未在(1)、(2)或(3)中描述的但同样有用的其它单体包括通式结构为 $\text{CF}_2=\text{CF-OR}_f$ 的全氟乙烯基醚单体,其中 R_f 可以是1至8个碳的支链的或直链的全氟烷基基团,并且其本身可包含其它杂原子诸如氧原子。具体示例为全氟甲基乙烯基醚、全氟丙基乙烯基醚和全氟(3-甲氧基丙基)乙烯基醚。其它示例见于转让给3M公司的WO 00/12574(Worm),以及美国专利No.5,214,100(Carlson)。

[0142] 已知各种氟塑料和含氟弹性体,诸如US3929934中所述。在一些实施方案中,弹性体具有以下通式:



[0144] 其中x、y和z以摩尔百分比表示。在一些实施方案中,将x、y和z选择成包含不大于40重量%或35重量%的TFE,不大于25重量%的HFP以及不大于70重量%、65重量%或60重量%的VDF。在其它实施方案中,共聚物包含不大于80重量%、70重量%或60重量%的VDF和不大于60重量%、50重量%或40重量%的HFP。

[0145] 为了改善的耐用性,含氟聚合物可以在存在链转移剂和/或含卤素固化位点单体和/或卤化端基的情况下聚合以将固化位点引入含氟聚合物中。这些卤素基团可提供与粘合增进基团的反应性并有利于聚合物网络的形成。可用的含卤素单体是本领域中熟知的,并且典型示例见于WO2014/179432中。

[0146] 任选的是,可以通过使用这样一种卤化链转移剂而将卤素固化位点引入聚合物结构中,该卤化链转移剂会产生含有反应性卤素端基的含氟聚合物链端。此类链转移剂(“CTA”)在文献中是熟知的,并且典型示例为: $\text{Br-CF}_2\text{CF}_2\text{-Br}$ 、 CF_2Br_2 、 CF_2I_2 、 CH_2I_2 。其它典型示例见于美国专利No.4,000,356(Weisgerber)中。

[0147] 在另一个实施方案中,可以通过用任何方法来脱氟化氢以使含氟聚合物具有反应性,该方法将为含氟聚合物提供足够的碳-碳不饱和度,从而形成含氟聚合物和碳氢化合物基底或层之间的增大的结合强度。脱氟化氢法是产生不饱和度的熟知方法,并且其最常用于通过亲核试剂(例如联苯酚和二胺)使含氟弹性体进行离子交联。这一反应是含VDF的弹性体的特征。此外,采用单官能脂族伯胺和单官能脂族仲胺也可实现这类反应,并且产生具有悬垂侧胺基的DHF-含氟聚合物。

[0148] 在一些实施方案中,第二层(例如,膜或硬质涂层)还包含无机氧化物纳米粒子。无机氧化纳米粒子可包含二氧化硅,或可包含氧化物的组合(诸如二氧化硅和氧化铝),或其上沉积了另一种类型氧化物的一种类型氧化物的核(或除金属氧化物之外的材料的核)。可

单独或组合使用各种高折射率无机氧化物纳米粒子,例如氧化锆 (“ ZrO_2 ”)、二氧化钛 (“ TiO_2 ”)、氧化锑、氧化铝、氧化锡。也可使用混合的金属氧化物。

[0149] 无机纳米粒子优选使用表面处理剂处理。对纳米级粒子进行表面处理可在聚合性树脂中提供稳定分散体。优选地,表面处理使纳米粒子稳定,使得这些粒子很好地分散在可聚合树脂中,并且产生基本上均匀的组合物。此外,可用表面处理剂对纳米粒子表面的至少一部分进行改性,使得稳定的粒子在固化期间能够与可聚合树脂共聚或反应。掺入表面改性无机粒子有助于使粒子与可自由基聚合的(例如,单体和/或低聚物)有机组分共价键合,从而提供更坚韧并且更均匀的聚合物/粒子网络。

[0150] 一般来讲,表面处理剂具有第一端基和第二端基,第一端基将附接至粒子表面(通过共价键、离子键或强物理吸附作用),第二端基赋予粒子与树脂的相容性和/或在固化期间与树脂反应。表面处理剂的示例包括醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、硅烷和钛酸盐。优选类型的处理剂部分地由金属氧化物表面的化学性质决定。硅烷对于二氧化硅和其它含硅填料来说是优选的。硅烷和羧酸对于金属氧化物诸如氧化锆来说是优选的。表面改性可在与单体混合之后进行或在混合完成后进行。就硅烷而言,优选在硅烷被掺入树脂中之前使硅烷与粒子或与纳米粒子表面发生反应。所需的表面改性剂的量取决于若干因素,诸如粒度、粒子类型、改性剂的分子量及改性剂的类型。一般来讲,优选将大约单层的改性剂附接到粒子的表面。所需的附接过程或反应条件也取决于所用的表面改性剂。对于硅烷而言,优选在酸性或碱性的条件下、在高温下表面处理大约1-24小时。表面处理剂诸如羧酸可能不需要高温或长时间。

[0151] 适用于组合物的表面处理剂的代表性示例包括例如下列化合物:诸如异辛基三甲氧基硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、疏丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二烷酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸(MEEAA)、丙烯酸 β -羧乙酯(BCEA)、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸,以及它们的混合物。

[0152] 当第二层为涂料组合物时,可将它施加至膜层的表面,干燥除去溶剂,然后例如通过暴露于(如,紫外线)辐射而固化。或者,可通过以下方法形成转印型膜:将组合物涂覆到剥离衬垫,使其至少部分地固化,随后使用热转移或光辐射应用技术将其从剥离层转移到基底。

[0153] 使用常规的膜施加技术,可将第二层(例如,硬质涂层)涂料组合物作为单层或多层直接施加到制品或膜基底。薄涂层可以使用多种技术施加到光学基底上,多种技术包括

浸涂、正向辊涂法及逆向辊涂法、线绕棒涂法和模涂法。模具涂布机包括：刮刀涂布机、槽式涂布机、滑动式涂布机、液压轴承涂布机、滑动幕式涂布机、降模幕式涂布机和挤出涂布机等等。多种类型的模具涂布机在文献中有所描述，例如，Edward Cohen和Edgar Gutoff所著的《现代涂覆和干燥技术》，VCH出版社，纽约，1992年，ISBN3-527-28246-7 (Edward Cohen and Edgar Gutoff, Modern Coating and Drying Technology, VCH Publishers, NY 1992, ISBN 3-527-28246-7)，以及Gutoff和Cohen所著的《涂覆和干燥技术缺陷：解决操作疑难问题》，Wiley Interscience出版社，纽约，ISBN 0-471-59810-0 (Gutoff and Cohen, Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems, Wiley Interscience, NY ISBN0-471-59810-0)。

[0154] 在一些实施方案中，第二层可表征为背衬。在又一个实施方案中，该膜可包括如前文描述的第一膜层、靠近第一膜层的第二层，其中第二（例如，膜）层包含固化（甲基）丙烯酸类聚合物，并且该膜还包括背衬。第一膜层通常设置在背衬和第二（例如，膜）层之间。

[0155] 背衬可包括多种柔性和非柔性（例如，预成形幅材）基底，这些基底包括但不限于聚合物膜、织造或非织造织物、金属箔、泡沫、纸以及它们的组合（例如，金属化聚合物膜）。聚合物膜包括例如聚烯烃诸如聚丙烯（例如，双轴取向）、聚乙烯（例如，高密度或低密度）、聚氯乙烯、聚氨酯、聚酯（聚对苯二甲酸乙二醇酯）、聚碳酸酯、聚（甲基）丙烯酸甲酯（PMMA）、聚乙烯醇缩丁醛、聚酰亚胺、聚酰胺、含氟聚合物、乙酸纤维素、三乙酸纤维素、乙基纤维素以及生物基材料如聚乳酸（PLA）。织造或非织造织物可包含合成或天然材料诸如纤维素（例如，组织）、棉、尼龙、聚乙烯、人造丝、玻璃、陶瓷材料等等的纤维或原丝。

[0156] 在一些实施方案中，第二层（例如，背衬、顶涂层或覆盖膜）为（例如热塑性）聚合物，诸如聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚（甲基）丙烯酸类聚合物、ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）等。

[0157] 在一些实施方案中，第二层（例如，背衬、硬质涂层或覆盖膜）为透明膜，该透明膜具有至少90%的可见光透射率。

[0158] 在其它实施方案中，第二层（例如，背衬）是不透明（例如白色）或反射的。

[0159] 在另一个实施方案中，第一膜层或第二膜层（例如，背衬）还可包括金属或金属氧化物层。金属的示例包括铝、硅、镁、钡、锌、锡、镍、银、铜、金、钨、不锈钢、铬、钛等。用于金属氧化物层中的金属氧化物的示例包括氧化铝、氧化锌、氧化锑、氧化钨、氧化钙、氧化镉、氧化银、氧化金、氧化铬、二氧化硅、氧化钴、氧化锆、氧化锡、氧化钛、氧化铁、氧化铜、氧化镍、氧化铂、氧化钡、氧化铋、氧化镁、氧化锰、氧化钼、氧化钒、氧化钽等。这些金属和金属氧化物可单独使用或以两种或更多种组合来使用。这些金属和/或金属氧化物的层可通过已知方法诸如真空沉积、离子电镀、溅射和CVD（化学气相沉积）形成。金属和/或金属氧化物层的厚度通常为至少5nm，范围高达100或250nm。

[0160] 背衬的厚度通常为至少10、15、20或25微米（1密耳），并且通常不大于500微米（20密耳）厚度。在一些实施方案中，背衬的厚度不大于400、300、200或100微米。第一膜层和第二（例如，膜）层可与背衬具有相同的厚度。但是，第一和/或第二（例如膜）层（尤其当与背衬结合使用时）可小于10微米。在一些实施方案中，第一膜层和/或第二膜层通常为至少250nm、500nm、750nm或1微米。背衬以及总体膜通常为卷状的形式，但也可为单个片材的形式。

[0161] 在一些实施方案中,总体膜、第一膜层和/或背衬是可适形的。所谓“可适形的”意指膜或膜层足够柔软和柔韧,使得它适应基底表面上的曲面、凹陷或凸起,以使得该膜可以围绕曲面或凸起进行拉伸或者可以向下压到凹陷中而不会使膜破裂或脱层。还希望膜在施加之后不会从基底表面脱层或剥离(称作起泡)。

[0162] 合适的可适形基膜层和/或背衬包括例如,聚氯乙烯(PVC)、增塑聚氯乙烯、聚氨酯、聚乙烯、聚丙烯、含氟聚合物等。其它聚合物共混物还可能是合适的,包括例如热塑性聚氨酯和纤维素酯。

[0163] 在一些实施方案中,可适形的膜、第一膜层和/或背衬在被拉伸后具有足够的非弹性变形,使得当拉伸时膜不恢复至其初始长度。在一些实施方案中,该膜、第一膜层和/或背衬在一旦被拉伸至它们初始长度的115%后,具有至少5%的非弹性变形。在其它实施方案中,如通过如在W02016/094277中描述的拉伸永久变形%所测定,该膜、第一膜层或背衬的适形能力为至少20%、25%或30%。

[0164] 在一些实施方案中,粘合剂组合物层靠近第一膜层或第二背衬。粘合剂通常直接设置在第一膜或第二背衬上或者可在第一膜或背衬与粘合剂层之间包括底漆或粘合增进处理。底漆的类型将根据膜的类型和所用粘合剂而变化,并且本领域的技术人员可选择合适的底漆。合适的底漆的示例包括氯化的聚烯烃、聚酰胺,以及在美国专利No.5,677,376、No.5,623,010中公开的改性的聚合物和在W0 98/15601和W0 99/03907中公开的那些,以及其它改性的丙烯酸类聚合物。通常,以非常低的浓度例如小于约5%固体将底漆分散到溶剂中,并且涂覆到膜上,并在室温或高温下干燥以形成非常薄的层。所使用的典型的溶剂可包括单独使用或作为它们的共混物使用的水、庚烷、甲苯、丙酮、乙酸乙酯、异丙醇等等。

[0165] 在一个实施方案中,充分透明的粘合剂组合物层可设置在第一膜层和第二(例如,膜)层之间。第一膜层可以是背衬、覆盖膜,或背衬和覆盖膜两者。

[0166] 粘合剂层可以是任何合适的粘合剂。粘合剂的非限制性示例包括压敏粘合剂、热活化粘合剂、辐射固化性粘合剂等等。制剂类型的示例包括基于溶剂的溶液、基于水的胶乳、微球、热熔性可涂覆粘合剂以及它们的合适组合。压敏粘合剂(PSA)可为任何类型的PSA,诸如D.Satas编著的《压敏粘合剂手册》,第2版,范·诺斯特兰德·莱因霍尔德出版社,纽约,1989年(Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives,Ed.D.Satas,2nd Edition,Von Nostrand Reinhold,New York,1989)中描述的那些。可用的压敏粘合剂的类别包括例如,橡胶树脂材料诸如增粘天然橡胶或基于合成橡胶、苯乙烯嵌段共聚物、聚乙烯醚、丙烯酸类树脂(包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两者)、聚氨酯、聚- α -烯烃、有机硅树脂等的那些。可使用这些粘合剂的组合。另外,其它可用的粘合剂包括可在高温下活化以在使用温度下施加的那些。这些通常在使用温度下满足Dahlquist准则。

[0167] 压敏粘合剂可以为固有地发粘的。如果需要,可以将增粘剂添加至压敏粘合剂基体材料中,以形成压敏粘合剂。可用的增粘剂包括例如松香酯树脂、芳族烃树脂、脂族烃树脂、混合的芳族/脂族烃树脂以及萜烯树脂。可以出于特殊用途而添加其它材料,包括(例如)油类、增塑剂、抗氧化剂、紫外线(“UV”)稳定剂、氢化丁基橡胶、颜料、填料、固化剂和交联剂。填料或颜料的一些示例包括氧化锌、二氧化钛、二氧化硅、炭黑、金属粉末以及碳酸钙。

[0168] 粘合剂层可利用本领域的技术人员已知的任何常规技术来施加。例如,粘合剂层

可通过使用例如旋转棒模头、狭缝模头或凹版辊来涂覆或挤出涂覆按照常规涂布重量(如, 0.0004至0.008g/cm²) 施加到膜表面上。粘合剂层的施加还可通过将膜与粘合剂层(任选地被剥离衬垫覆盖)层合来实现。当使用剥离衬垫时,粘合剂要么涂覆在衬垫上并层合到膜,要么涂覆在膜上随后将剥离衬垫施加到粘合剂层。粘合剂层可作为连续层或图案化的不连续层施加。粘合剂层通常具有约5至约50微米的厚度。

[0169] 粘合剂的示例包括在施加时为压敏的PSA、热熔性或热活化粘合剂,诸如在美国专利No.4,994,322 (Delgado等人)、美国专利No.4,968,562 (Delgado)、EP 0 570 515和EP 0 617 708中所公开的压敏粘合剂;以及在美国专利No.5,296,277和No.5,362,516(均为Wilson等人)和No.5,141,790 (Calhoun等人)和WO 96/1687 (Keller等人)中所公开的压敏粘合剂。PSA的其它示例在美国专利No.Re 24,906 (Ulrich)、No.4,833,179 (Young等人)、No.5,209,971 (Babu等人)、No.2,736,721 (Dester)和No.5,461,134 (Leir等人)中有所描述。丙烯酸酯基PSA包括在美国专利No.4,181,752 (Clemens等人)和No.4,418,120 (Kealy等人)、WO 95/13331中描述的那些。

[0170] 在一些实施方案中,粘合剂层是可重新定位的粘合剂层。术语“可重新定位的”是指至少在初始时可反复地粘附到基底并从该基底移除而粘附能力不明显损失的能力。可重新定位的粘合剂通常至少在初始时对基底表面的剥离强度低于常规强粘性PSA。合适的可重新定位的粘合剂包括以CONTROLTAC Plus Film品牌和以SCOTCHLITE Plus Sheeting品牌使用的粘合剂类型,这两种类型均由美国明尼苏达州圣保罗市的明尼苏达矿业与制造公司(Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, Minnesota, USA)制造。

[0171] 粘合剂层还可以为结构化的粘合剂层或者具有至少一个微结构化表面的粘合剂层。在将包括这种结构化粘合剂层的膜制品施加到基底表面时,在膜制品与基底表面之间存在通道的网络等。这些通道等的存在允许空气横向穿过粘合剂层,因此在施加过程中允许空气从膜制品和表面基底下方逸出。

[0172] 还可使用拓扑结构化的粘合剂以提供可重新定位的粘合剂。例如,已描述粘合剂相对大比例的压印将永久性地降低压敏粘合剂/基底接触面积,并因此降低压敏粘合剂的粘结强度。各种拓扑结构包括凹凸V形槽、菱形、杯形、半球形、圆锥形、火山形以及其它三维形状(全部具有显著小于粘合剂层的底面的顶表面积)。通常,这些拓扑结构提供与平滑表面的粘合剂层相比具有较低剥离粘附力值的粘合剂片、膜和带。在许多情况下,拓扑结构化表面粘合剂还显示出慢的固定粘附以及增加的接触时间。

[0173] 具有微结构化粘合剂表面的粘合剂层可包括在粘合剂表面的功能部分上方且从粘合剂表面向外突出的均匀分布的粘合剂或者复合粘合剂“突起”。包括此类粘合剂层的膜制品提供片状材料,该片状材料在其被置于基底表面上时可重新定位(参见美国专利No.5,296,277)。此类粘合剂层还需要一致的微结构化剥离衬垫以在储存和加工过程中保护粘合剂突起。微结构化粘合剂表面的形成还可例如通过将粘合剂涂覆到具有对应微压印图案的剥离衬垫上或者将粘合剂(例如,PSA)朝具有对应微压印图案的剥离衬垫压缩来实现,如WO 98/29516中所描述的。

[0174] 如果需要,粘合剂层可包括多个粘合剂子层,以得到组合粘合剂层组件。例如,粘合剂层可包括热熔性粘合剂子层与连续或不连续的PSA或可重新定位的粘合剂的覆盖层。

[0175] 粘合剂层可任选地用剥离衬垫保护。剥离衬垫优选为与粘合剂相斥的,更具体地

讲,包括已相对于施加的粘合剂用低表面能化合物涂覆或改性的纸或膜。有机硅氧烷化合物、含氟聚合物、聚氨酯和聚烯烃可用于该目的。剥离衬垫还可以为在添加或没有添加与粘合剂相斥的化合物的情况下由聚乙烯、聚丙烯、PVC、聚酯制成的聚合物片材。如上所述,剥离衬垫可具有微结构化或微压印的图案以将结构赋予粘合剂层。

[0176] 作为另外一种选择,膜的暴露表面可以用合适的剥离材料涂覆,在本领域中也称为低粘附力背胶(LAB)。剥离材料是已知的,并且包括诸如例如有机硅、聚乙烯、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酸类等材料。在一些实施方案中,粘合剂为丙烯酸类热活化粘合剂或丙烯酸类压敏粘合剂。此类粘合剂可包含与膜的(甲基)丙烯酸类聚合物相同的通用组分。但是,粘合剂通常包含不同浓度的此类组分。例如,粘合剂经常包含较高浓度的低Tg烷基单官能(甲基)丙烯酸酯单体的聚合单元和/或足够浓度的增粘剂以降低Tg和拉伸弹性模量。在一个实施方案中,丙烯酸类粘合剂包含至少65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%或90重量%的低Tg烷基单官能(甲基)丙烯酸酯单体的聚合单元,如前文所述。在一些实施方案中,丙烯酸类粘合剂包含至少0.1重量%、0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%或10重量%的极性单体,诸如酸官能单体。极性单体的最高浓度与前文针对膜描述的相同。在一些实施方案中,丙烯酸类粘合剂包含至少0.4重量%、1重量%、1.5重量%或2重量%至最多约10重量%或15重量%的聚合交联剂单元。交联剂可包含如前文所述的(甲基)丙烯酸酯基团和烯炔基团。或者,丙烯酸类粘合剂可包含低浓度例如小于1重量%的三嗪交联剂。在一些实施方案中,丙烯酸类粘合剂包含大于5重量%、10重量%或15重量%且通常不大于20重量%、30重量%、40重量%或50重量%的增粘剂。在典型的实施方案中,粘合剂不包含聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂。

[0177] 在一些实施方案中,膜为图形膜,该图形膜用于将设计图样例如图像、图形、文本和/或信息施加在窗户、建筑、路面或者车辆,诸如汽车、货车、公共汽车、卡车、有轨电车等上,例如用以实现宣传或装饰目的。例如车辆的许多表面是不规则和/或不平的。在其它实施方案中,膜为装饰性条带。

[0178] 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量,以及其它条件和细节,不应当被用于不当地限制本发明。

[0179] 材料

[0180]

名称	说明
EHA	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)。
IBOA	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)。
HDDA	二丙烯酸己二醇酯, 购自宾夕法尼亚州艾克斯顿的沙多玛美国公司(Sartomer Americas, Exton, PA)。
AA	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)。
HEA	丙烯酸 2-羟基乙酯, 购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ)。
CN965	脂族聚酯基聚氨酯二丙烯酸酯低聚物, 以商品名 CN965 购自宾夕法尼亚州艾克斯顿的沙多玛美国公司(Sartomer Americas, Exton, PA)。
SR444	季戊四醇三丙烯酸酯, 以商品名 SR 444 购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛美国公司(Sartomer Americas, Exton, PA)。
Tego 1	可自由基交联的有机硅丙烯酸酯, 以商品名 TEGORAD 2100 购自德国埃森的赢创工业公司(Evonik Industries, Essen, Germany)。
Tego 2	可自由基交联的有机硅丙烯酸酯, 以商品名 TEGORAD 2650 购自德国埃森的赢创工业公司(Evonik Industries, Essen, Germany)。
Tego 3	可自由基交联的聚二甲基硅氧烷丙烯酸酯, 以商品名 TEGOMER V-SI 2250 购自德国埃森的赢创工业公司(Evonik Industries, Essen, Germany)。
Tego 4	可自由基交联的聚硅氧烷丙烯酸酯, 以商品名 TEGOMER V-SI 2854 购自德国埃森的赢创工业公司(Evonik Industries, Essen, Germany)。
HFPO-UA	六氟环氧丙烷聚氨酯丙烯酸酯, 如美国专利 No. 7,718,264 中第 25 列第 35-56 行处的制备 6 所述那样制备。
BYK 1	用于辐射固化性体系的可交联表面添加剂, 其用于改善基底润湿、耐刮擦性和易于清洁特性, 以商品名 BYK UV 3505 购自康乃狄克州瓦林福德的毕克工业公司(BYK Industries, Wallingford, CT)。
Irg 651	2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮, 以商品名 IRGACURE 651 购自伊利诺

[0181]

	斯州万达利亚的巴斯夫公司(BASF Corporation, Vandalia, IL)。
Irg 819	双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦, 以商品名 IRGACURE 819 购自伊利诺斯州万达利亚的巴斯夫公司(BASF Corporation, Vandalia, IL)。
Irg TPO-L	2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸, 以商品名 TPO-L 购自伊利诺斯州万达利亚的巴斯夫公司(BASF Corporation, Vandalia, IL)。
Tin 123	基于氨基醚官能团的液体受阻胺光稳定剂(HALS), 以商品名 TINUVIN 123 购自伊利诺斯州万达利亚的巴斯夫公司(BASF Corporation, Vandalia, IL)。
Tin 479	羟基苯基-三嗪(HPT)紫外线吸收剂, 以商品名 IRGACURE 479 购自伊利诺斯州万达利亚的巴斯夫公司(BASF Corporation, Vandalia, IL)。
Tin 928	羟基苯基苯并三嗪类型的紫外线吸收剂, 以商品名 IRGACURE 928 购自伊利诺斯州万达利亚的巴斯夫公司(BASF Corporation, Vandalia, IL)。
THV 221GZ	包含四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的氟化热塑性塑料, 其玻璃化转变温度为 5℃, 熔点为 115℃, 模量为 80 兆帕, 拉伸强度为 20 兆帕, 并且拉伸伸长率为 700%, 作为 THV 221GZ 购自明尼苏达州圣保罗市的 3M Dyneon 公司(3M Dyneon, St. Paul, MN)。
TMS	四甲基硅烷, 购自俄勒冈州波特兰的梯希爱美国公司(TCI America, Portland, OR)。
B60H	玻璃化转变温度(Tg)为 70℃的聚(乙烯醇缩丁醛), 以商品名 MOWITAL B60H 购自德克萨斯州休斯顿的可乐丽公司(Kuraray, Houston, TX)。
PET 1	标称厚度为 51 微米(0.002 英寸)的未经处理的透明、无定形共聚酯膜。
PET 3	标称厚度为 51 微米(0.002 英寸)的有机硅剥离衬垫, 购自特拉华州威明顿市的杜邦化学公司杜邦-帝人(Dupont Teijin, Dupont Chemical Company, Wilmington DE)。

[0182] 测试方法1—油墨去除

[0183] 使用黑色永久性记号笔(SHARPIE品牌)直接在固化保护层的暴露表面上画测得尺寸为大约2-3厘米的交叉影线图案(#)。接着,在画出图案之后立即用干净KIMWIPE薄纸(威斯康辛州尼纳的金百利克拉克公司(Kimberly-Clark Corporation, Neenah, WI))快速来回擦拭该膜大约10-20次。将完全擦拭干净的样品标记为“合格”,并将擦拭后未完全干净的那些样品标记为“不合格”。

[0184] 测试方法2—油漆去除

[0185] 将几滴RUST-OLEUM快速着色通用型罐装油漆(哑黑色)(伊利诺斯州弗农希尔的爱丽公司(Rust-Oleum Corporation, Vernon Hills, IL))施加到固化保护层的暴露表面上,使油漆在室温下干燥持续大约15分钟。用浸渍几滴异丙醇的干净KIMWIPE薄纸将干油漆区域来回擦拭总共大约10-20次。根据需要使用第二块醇润湿的KIMWIPE薄纸。将完全擦拭干净的样品标记为“合格”,并将擦拭后未完全干净的那些样品标记为“不合格”。

[0186] 基础浆料1的制备

[0187] 通过按下列方式混合下表1中所示的组分和量来制备基础浆料1。将丙烯酸类单体、交联剂和光引发剂在1加仑(3.79升)玻璃罐中组合,并使用高剪切电动马达混合以提供均匀混合物。接着,然后在约三分钟的时间段内,一边搅拌一边添加B60H。之后进行进一步高速混合,直至得到均匀粘稠溶液。然后在9.9英寸(252毫米)汞柱的真空下脱气十分钟。

[0188] 表1A:基础浆料制剂(重量份)

[0189]	基础浆料	EHA	IBOA	AA	HEA	CN965:IBOA /1:1 (w:w)	Irg 651	B60H
	基础浆料 1	29.57	13.50	12.32	12.32	17.21	0.25	14.83

[0190] 组合物的固化

[0191] 所有的UVA固化膜和粘合剂组合物通过暴露在具有在350-400纳米范围内的最大UVA的UVA光源下来固化。总UVA能量使用配备有低功率感测头的POWERMAP辐射计(购自弗吉尼亚州斯特林电子仪表与技术公司(EIT Incorporated, Sterling, VA))来确定。然后使用辐射计卷材速度和能量来计算总UVA能量。使用辐射计卷材速度来计算总曝光时间。

[0192] 具有易于清洁的第二层的丙烯酸类/PVB膜制品

[0193] 按照表1中所示的量,以与基础浆料1相同的方式制备基础浆料2和3。

[0194] 表1B:基础浆料制剂(重量份)

[0195]	基础浆料	EHA	IBOA	CN 965
	基础浆料2	50.0	35.0	15.0
	基础浆料3	35.0	40.0	25.0

[0196] 可清洁的保护层制剂通过将基础浆料2或基础浆料3与另外的材料以表2中所示的量组合,并如同制备基础浆料1所述那样混合来制备。此外,实施例11还包含10重量份的Tin 928和5重量份的Tin 479。

[0197] 表2:用于保护层的制剂

[0198]	实施例	基础	基础	HDDA	SR4	Tego	Tego	Tego	Tego	BYK	HFPO-	Irg	TPO-L
		浆料 2	浆料 3		44	1	2	3	4	1	UA	651	
[0199]	4		54.8	40			0	5.0	0	0		0.25	
	5		54.8	40			0	0	5.0	0		0.25	
	6		54.8	40			5.0	0	0	0		0.25	
	7		54.8	40			0	0	0	5.0		0.25	
	8	58.5			40	0					0		1.5
	9	56.5			40	2.0					0		1.5
	10	57.5			40	0					1.0		1.5
	11	55.5			40	2.0					1.0		1.5
	12	77.0			20	1.0					0.5		1.5
	13	77.5			20	1.0					0		1.5
	14	76.5			20	1.0					1.0		1.5
	C1	98.5			0	0					0		1.5
	C2	96.5			0	2.0					0		1.5
	C3	97.5			0	0					1.0		1.5
	C4	95.5			0	2.0					1.0		1.5
	C5	87.0			10	1.0					0.5		1.5

[0200] 经固化第二层中的聚合单体单元的重量%在下表3中示出。

[0201] 表3

[0202]

实施 例	HD DA	SR4 44	Tego 1	Tego 2	Tego 3	Tego 4	BYK 1	HFPO -UA	Irg 651	TPO-L	EHA	IBOA	CN965
4	40			0	5.0	0	0		0.25		19.2	21.9	13.7
5	40			0	0	5.0	0		0.25		19.2	21.9	13.7
6	40			5.0	0	0	0		0.25		19.2	21.9	13.7
7	40			0	0	0	5.0		0.25		19.2	21.9	13.7
8		40	0					0		1.5	29.3	20.5	8.8
9		40	2.0					0		1.5	28.3	19.8	8.5
10		40	0					1.0		1.5	28.8	20.1	8.6
11		40	2.0					1.0		1.5	27.8	19.4	8.3
12		20	1.0					0.5		1.5	38.5	27.0	11.6
13		20	1.0					0		1.5	38.8	27.1	11.7
14		20	1.0					1.0		1.5	38.3	26.8	11.5
C1		0	0					0		1.5	49.3	34.5	14.8
C2		0	2.0					0		1.5	48.3	33.8	14.5
C3		0	0					1.0		1.5	48.8	34.1	14.6
C4		0	2.0					1.0		1.5	47.8	33.4	14.3
C5		10	1.0					0.5		1.5	43.5	30.5	13.0

[0203] 实施例4-7

[0204] 使用缺口棒涂布机将基础浆料1以0.002英寸(51微米)的大致厚度涂覆到PET 1上。在惰性氮气环境下将浆料的暴露表面暴露在870毫焦耳/平方厘米的总UVA能量下。然后将组合物4-7涂覆在PET 3上,并使用总间隙设置为0.0065英寸(165微米)的双辊涂布机使其与固化基础浆料1密切接触在一起。这些组合物各自通过将PET3的表面暴露于大约1824毫焦耳/平方厘米的总UVA能量下而固化。然后除去这两种PET膜,得到透明、柔性、多层、非发粘的丙烯酸类膜制品。

[0205] 实施例8-12和比较例C1-C5

[0206] 使用总间隙设置为0.008英寸(203微米)的双辊涂布站将基础浆料1涂覆在两个PET 1片材之间。经涂覆组合物通过将PET的表面暴露于1824毫焦耳/平方厘米的总UVA能量下而固化。在除去PET 1膜中的一者之后,使用6#迈耶棒将组合物8-12和C1-C5涂覆到基础浆料1的暴露固化表面上,并将经涂覆的表面暴露在2焦耳/平方厘米的总UVA能量下。除去PET 1膜,得到透明、柔性、多层、非发粘的丙烯酸类膜制品。

[0207] 实施例13-14

[0208] 如实施例8-12所述那样制备实施例13-14,不同之处在于在惰性氮气环境下将经涂覆组合物暴露在912毫焦耳/平方厘米的总UVA能量下。除去PET1膜,得到透明、柔性、多层、非发粘的丙烯酸类膜制品。

[0209] 根据此前所述的测试方法来评价膜。结果如下:

[0210] 表4:清洁结果

[0211]

实施例	油墨去除	油漆去除
4	通过	通过
5	通过	通过
6	通过	未通过
7	通过	通过

8	未通过	通过
9	未通过	通过
10	未通过	通过
11	通过	通过
12	通过	通过
13	未通过	通过
14	通过	通过
C1	未通过	未通过
C2	未通过	未通过
C3	未通过	未通过
C4	未通过	未通过
C5	未通过	未通过

[0212] NT: 未测试

[0213] 实施例15

[0214] 如下提供THV 221GZ的膜。在249℃ (480°F) 的温度和1.81千克/小时 (4磅/小时) 的速率下将THV 221GZ原料挤出通过平膜头,以大约5.5米/分钟 (18英尺/分钟) 的速度挤到冷却至21℃ (70°F) 的浇注轮上,得到厚度为50微米 (0.002英寸) 的膜。所得膜通过TMS的等离子体化学气相沉积用不连续图案掩蔽,然后使用氧气等离子体通过反应离子蚀刻来处理,如US 8634146中所述 (比较例9)。

[0215] 丙烯酸类基础浆料4通过使用离心树脂混合器 (MAX 100混合杯和FlackTek Speedmixer DAC 150FV;均购自南卡罗来纳州兰德勒姆的FlackTek公司 (FlackTek Incorporated, Landrum, SC)) 将下表5中所示的组分和量以3500rpm在100毫升杯中混合3分钟来制备。使用间隙设置为比两种膜的总厚度大0.002英寸 (51微米) 的双辊涂布站将丙烯酸类基础浆料4涂覆在PET1和THV221膜之间。然后使用峰值发射波长为365纳米的多个荧光灯泡将所得经涂覆、未固化的制品暴露在两侧上,以提供1824毫焦耳/平方厘米的总UV-A能量。总UVA能量使用配备有低功率感测头的POWERMAP辐射计 (购自弗吉尼亚州斯特林的电子仪表与技术公司 (EIT Incorporated, Sterling, VA)) 在约4.6米/分钟 (15英尺/分钟) 的卷材速度下确定。然后使用辐射计卷材速度和能量来计算在丙烯酸类组合物固化期间所使用的卷材速度下的总曝光能量。

[0216] 然后除去PET1膜,接着根据“测试方法1—永久性记号笔”在构造的THV221侧上评价所得固化层合体结构,并达到“合格”等级。

[0217] 表5: 基础浆料制剂4

基础浆料 4	EHA	IBOA	AA	HEA	CN965	Irg 819	B60H	Tin 479	Tin 928	Tin 123
量 (重量份)	14.0	10.4	5.8	5.8	4.1	0.5	9.8	0.38	0.75	0.15

[0218]