



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108473837 B

(45) 授权公告日 2021.01.01

(21) 申请号 201680073200.7

(22) 申请日 2016.12.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108473837 A

(43) 申请公布日 2018.08.31

(30) 优先权数据
PCT/US2015/065557 2015.12.14 US
62/295,275 2016.02.15 US
62/352,662 2016.06.21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.13

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/064897 2016.12.05

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/105887 EN 2017.06.22

(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·T·巴图西亚克 周宁
D·J·德恩 J·O·厄姆斯兰德
C·E·利普斯科姆 J·塞斯
J·A·卡尔森

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

(51) Int.Cl.
C09J 131/04 (2006.01)
C09J 133/04 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 107109041 A, 2017.08.29
CN 102892820 A, 2013.01.23
Ajay M. Gajria. "Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate)".《Polymer》. 1996, 第37卷(第3期), 第437-444页.

审查员 潘科明

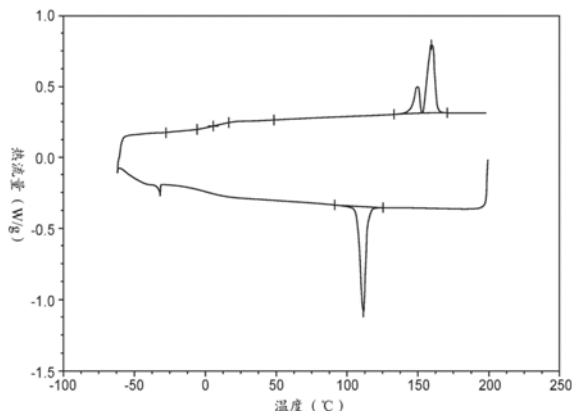
权利要求书2页 说明书28页 附图4页

(54) 发明名称

包括粘合剂层的基于聚乳酸聚合物的膜

(57) 摘要

本发明描述了一种制品, 诸如胶带或片材, 其包括基于PLA的膜和设置在膜上的(例如压敏)粘合剂层。基于PLA的膜包含半结晶聚乳酸聚合物; 第二聚合物, 诸如具有至少25°C的玻璃化转变温度(Tg)的聚乙酸乙烯酯聚合物; 和增塑剂; 其中所述第二聚合物产生在80°C下老化24小时未表现出增塑剂迁移的膜。胶带或片材还可包括低粘性背胶或剥离衬片。该制品可适用于各种最终用途。在一个实施方案中, 胶带为油漆掩模胶带。在另一个实施方案中, 胶带是地板标记胶带。



1. 一种制品,包括
膜,其中所述膜包含
半结晶聚乳酸聚合物;
具有至少25°C的T_g的聚乙酸乙烯酯聚合物,其中所述聚乙酸乙烯酯聚合物以基于聚乳酸聚合物、聚乙酸乙烯酯聚合物和增塑剂的总量计10重量%至50重量%范围内的量存在;
增塑剂,其中所述增塑剂以基于聚乳酸聚合物、聚乙酸乙烯酯聚合物和增塑剂的总量计5重量%至35重量%范围内的量存在;
任选地无定形聚乳酸聚合物;和
成核剂;
以及
设置在所述膜上的粘合剂层;
其中所述膜具有小于25°C的T_g并且在80°C下老化24小时时未表现出增塑剂迁移。
2. 根据权利要求1所述的制品,其中所述制品是胶带或片材。
3. 根据权利要求1所述的制品,其中所述粘合剂是压敏粘合剂。
4. 根据权利要求1所述的制品,其中所述聚乙酸乙烯酯聚合物具有75,000g/mol至750,000g/mol范围内的分子量。
5. 根据权利要求1所述的制品,其中当所述聚乙酸乙烯酯聚合物在20°C下溶于10%乙酸乙酯溶液中时,所述聚乙酸乙烯酯聚合物具有10mPa·s至50mPa·s范围内的粘度。
6. 根据权利要求1所述的制品,其中所述膜还包含无定形聚乳酸聚合物并且具有小于20°C的T_g。
7. 根据权利要求1所述的制品,其中所述聚乙酸乙烯酯聚合物具有不大于50°C的玻璃化转变温度。
8. 根据权利要求1所述的制品,其中所述增塑剂以至少15重量%的量存在。
9. 根据权利要求1所述的制品,其中所述成核剂的存在量在0.01重量%至1重量%的范围内。
10. 根据权利要求1所述的制品,其中所述膜的特征还在于以下特性中的任一种或组合:
 - i) 其中所述膜具有小于20°C的T_g;
 - ii) 其中所述膜具有大于10J/g且小于40J/g的第一次加热扫描的净熔融吸热 ΔH_{m1} ;
 - iii) 其中所述膜具有50%至600%的拉伸伸长率;
 - iv) 其中所述膜具有50MPa至750MPa的拉伸模量;
 - v) 其中所述膜在以2°C/分钟的速率加热时对于-40°C至125°C的温度范围具有通过动态力学分析测定的至少10MPa的拉伸储能模量;
 - vi) 其中所述膜在以2°C/min的速率加热时对于25°C至80°C的温度范围具有通过动态力学分析测定的至少5MPa的拉伸储能模量。
11. 根据权利要求1所述的制品,其中所述粘合剂是溶剂基粘合剂或热熔性粘合剂。
12. 根据权利要求1所述的制品,其中所述粘合剂包括基于天然橡胶的压敏粘合剂、基于合成橡胶的压敏粘合剂或丙烯酸类压敏粘合剂。
13. 根据权利要求1所述的制品,其中底漆设置在所述膜和所述粘合剂层之间。

14. 根据权利要求1所述的制品,其中低粘附性背胶或剥离衬片设置在所述膜的与所述粘合剂相反的主表面上。

15. 根据权利要求14所述的制品,其中所述低粘附性背胶包括含硅氧烷材料。

16. 根据权利要求2所述的制品,其中所述制品是可适形的,使得所述胶带能够以7.5cm的曲率半径横向弯曲。

17. 根据权利要求1所述的制品,其中所述制品是地板标记胶带。

18. 根据权利要求1所述的制品,其中所述制品是油漆掩模胶带。

19. 根据权利要求12所述的制品,其中所述丙烯酸类压敏粘合剂包括(甲基)丙烯酸和来源于可再生来源的醇的酯。

20. 根据权利要求19所述的制品,其中所述酯是(甲基)丙烯酸2-辛酯。

21. 根据权利要求12所述的制品,其中所述丙烯酸类压敏粘合剂是包含光引发剂的辐射固化粘合剂。

22. 一种制品,包括

膜,其中所述膜包含

半结晶聚乳酸聚合物;

具有至少25°C的Tg的第二聚合物;

增塑剂,其量为所述膜的至少15重量%;并且

其中所述膜在80°C下老化24小时时未表现出增塑剂迁移;以及设置在所述膜上的粘合剂层。

23. 根据权利要求22所述的制品,其中所述制品根据权利要求2、3、6、8和10-21中的任一项或组合被进一步描述。

包括粘合剂层的基于聚乳酸聚合物的膜

发明内容

[0001] 描述了一种制品,诸如胶带或片材,其包括基于PLA的膜和设置在膜上的(例如压敏)粘合剂层。

[0002] 在一个实施方案中,基于PLA的膜包含半结晶聚乳酸聚合物;第二聚合物,诸如具有至少25°C的玻璃化转变温度(Tg)的聚乙酸乙烯酯聚合物;和增塑剂。

[0003] 在一些实施方案中,所述胶带或片材还包括低粘附性背胶或剥离衬片。该制品可适用于各种最终用途。在一个实施方案中,胶带为油漆掩模胶带。在另一个实施方案中,胶带为地板标记胶带。

附图说明

[0004] 图1是包含成核剂的组合物的代表性DSC曲线,该组合物在冷却期间表现出急剧的结晶峰放热。

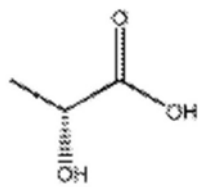
[0005] 图2是不具有成核剂的组合物的代表性DSC曲线,该组合物在冷却期间没有表现出结晶峰放热。

[0006] 图3描绘了实施例12的动态力学分析结果。

[0007] 图4描绘了实施例16的动态力学分析结果。

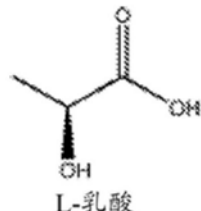
具体实施方式

[0008] 本文所述的制品包括聚乳酸(“PLA”)聚合物膜。乳酸是通过玉米淀粉或蔗糖的细菌发酵获得的可再生材料,因此被认为是天然或换句话说“生物质”材料。乳酸具有两种光学异构体:L-乳酸(也称为(S)-乳酸)以及D-乳酸(也称为(R)-乳酸),描述如下:



D-乳酸

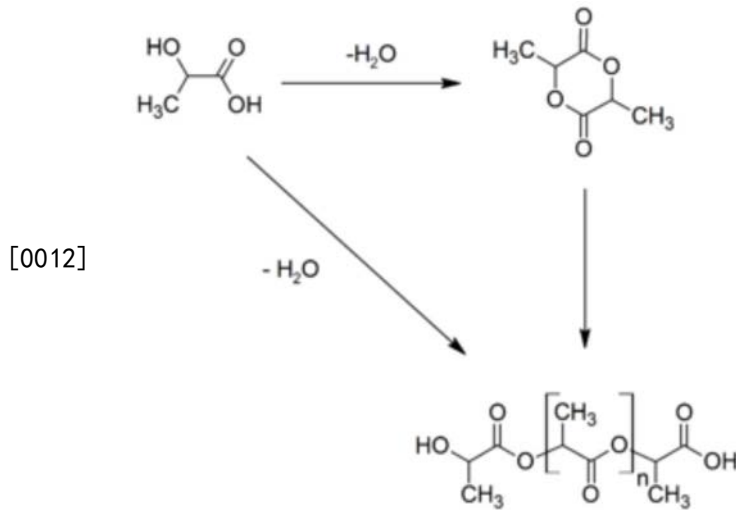
[0009]



L-乳酸

[0010] 乳酸的聚酯化提供聚乳酸聚合物。

[0011] 更典型地,通常将乳酸转化为环状丙交酯单体,并且丙交酯进行开环聚合,诸如如下所示:



[0013] 所得聚合物材料通常称为聚交酯聚合物。

[0014] 结晶度以及因此许多重要的性质主要受所使用的D和/或内消旋丙交酯与L环状丙交酯单体的比率控制。同样,对于通过乳酸的直接聚酯化制备的聚合物,结晶度在很大程度上受衍生自D-乳酸的聚合单元与衍生自L-乳酸的聚合单元的比率控制。

[0015] 本文所述制品的膜通常包含单独的或与无定形PLA聚合物组合的半结晶PLA聚合物。半结晶PLA聚合物和无定形PLA聚合物两者通常包含高浓度的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如L-丙交酯)与低浓度的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如D-丙交酯)。

[0016] 半结晶PLA聚合物通常包含至少90重量%、91重量%、92重量%、93重量%、94重量%或95重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如L-丙交酯)和不大于10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%或5重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如D-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。在其它实施方案中,半结晶PLA聚合物包含至少96重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如L-丙交酯)和小于4重量%、3重量%或2重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如D-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。同样,取决于膜中半结晶PLA聚合物的浓度,该膜包含甚至更低浓度的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如D-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。例如,如果膜组合物包含15重量%的具有约2重量%的D-丙交酯和/或内消旋丙交酯的半结晶PLA,则膜组合物包含约0.3重量%的D-丙交酯和/或内消旋丙交酯。该膜通常包含不大于9重量%、8重量%、7重量%、6重量%、5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、1.5重量%、1.0重量%、0.5重量%、0.4重量%、0.3重量%、0.2重量%或0.1重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如D-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。半结晶PLA的合适示例包括Natureworks™ Ingeo™ 4042D和4032D。这些聚合物在文献中已被描述为具有约200,000克/摩尔的分子量M_w;约100,000克/摩尔的M_n;和约2.0的多分散性。

[0017] 另选地,半结晶PLA聚合物可包含至少90重量%、91重量%、92重量%、93重量%、94重量%或95重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如D-丙交酯)和不大于10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%或5重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如L-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。在其它实施方案中,半结晶PLA聚合物包含至少96重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如D-丙交酯)和小于4重量%、3重量%或2重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如L-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。同样,取决于膜中半结晶PLA聚合物的浓度,该膜包含甚至更低浓度的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如L-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。例如,

如果膜组合物包含15重量%的具有约2重量%的L-丙交酯和/或内消旋丙交酯的半结晶PLA,则膜组合物包含约0.3重量%的L-丙交酯和/或内消旋丙交酯。该膜通常包含不大于9重量%、8重量%、7重量%、6重量%、5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、1.5重量%、1.0重量%、0.5重量%、0.4重量%、0.3重量%、0.2重量%或0.1重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如L-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。这种半结晶PLA的示例可作为“Synterra™ PDLA”获得。

[0018] 该膜组合物还可包含与半结晶PLA共混的无定形PLA聚合物。无定形PLA通常包含不超过90重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元和大于10重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如D-乳酸丙交酯和/或内消旋丙交酯)。在一些实施方案中,无定形PLA包含至少80或85重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如L-丙交酯)。在一些实施方案中,无定形PLA包含不大于20重量%或15重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如D-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。合适的无定形PLA包括Natureworks™ Ingeo™ 4060D级。文献中已经描述了该聚合物具有约180,000克/摩尔的分子量Mw。

[0019] 另选地,无定形PLA通常包含不超过90重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元和大于10重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如L-乳酸丙交酯和/或内消旋丙交酯)。在一些实施方案中,无定形PLA包含至少80重量%或85重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如D-丙交酯)。在一些实施方案中,无定形PLA包含不大于20重量%或15重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如L-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。

[0020] PLA聚合物优选地为“膜级”聚合物,在210℃下在2.16Kg的质量的情况下具有不大于25g/min、20g/min、15g/min或10g/min的熔体流动速率(如根据ASTM D1238所测量的)。在一些实施方案中,PLA聚合物在210℃具有小于10g/min或9g/min的熔体流动速率。熔体流动速率与PLA聚合物的分子量有关。PLA聚合物通常具有以下重均分子量(Mw)(如通过凝胶渗透色谱法用聚苯乙烯标准测定):至少50,000g/mol;75,000g/mol;100,000g/mol;125,000g/mol;150,000g/mol。在一些实施方案中,分子量(Mw)不大于400,000g/mol;350,000g/mol或300,000g/mol。

[0021] PLA聚合物通常具有在约25MPa至150MPa范围内的拉伸强度;约100MPa至7500MPa范围内的拉伸模量;以及至少3%、4%或5%至约10或15%范围内的拉伸伸长率。在一些实施方案中,PLA聚合物的断裂拉伸强度为至少30MPa、35MPa、40MPa、45MPa或50MPa。在一些实施方案中,PLA聚合物的拉伸强度不大于125、100或75MPa。在一些实施方案中,PLA聚合物的拉伸模量为至少1500MPa、2000MPa、2500MPa或3000MPa。在一些实施方案中,PLA聚合物的拉伸模量不大于7000、6500、6000、5500、5000或4000MPa。这种拉伸和伸长特性可通过ASTM D882测定,并且通常由此类PLA聚合物的制造商或供应商报告。

[0022] PLA聚合物通常具有如通过在下面的实施例中所述的差示扫描量热法(DSC)所测定的约50℃至65℃的范围内的玻璃化转变温度T_g。在一些实施方案中,T_g为至少51℃、52℃、53℃、54℃或55℃。

[0023] 半结晶PLA聚合物通常具有140℃至175℃、180℃、185℃或190℃范围内的(例如峰值)熔点。在一些实施方案中,(例如峰值)熔点为至少145℃、150℃或155℃。通常包含单独的或与无定形PLA聚合物组合的半结晶PLA的PLA聚合物可在180℃、190℃、200℃、210℃、220℃或230℃的温度下熔融加工。

[0024] 在一个实施方案中,PLA聚合物可结晶形成立体络合物(大分子,1987,(4) (Macromolecules,1987,20(4))第904-906页)。当PLLA(主要由L-乳酸或L-丙交酯单元聚合的PLA均聚物)与PDLA(主要由D-乳酸或D-丙交酯单元聚合的PLA均聚物)共混时,形成PLA立体络合物。PLA的立体络合物晶体是令人感兴趣的,因为该晶体的熔融温度范围为210℃至250℃。较高熔融温度的立体络合物PLA晶体增加了基于PLA的材料的热稳定性。还已知PLA立体络合物晶体有效成核PLA均聚物结晶(Polymer,第47卷,第15期,2006年7月12日,第5430页)。这种成核作用增加了基于PLA的材料的整体百分比结晶度,从而增加了材料的热稳定性。

[0025] 膜组合物通常包含基于PLA的聚合物、第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物和增塑剂的总重量计,至少40重量%、45重量%或50重量%的量的半结晶PLA聚合物或半结晶和无定形PLA的共混物。PLA聚合物的总量通常不大于PLA聚合物、第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物和增塑剂的总重量的90重量%、85重量%、80重量%、75重量%或70重量%。

[0026] 当膜组合物包含半结晶和无定形PLA的共混物时,半结晶PLA的量通常为基于PLA聚合物、第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物和增塑剂的总重量计至少5重量%、10重量%、15重量%或20重量%。在一些实施方案中,无定形PLA聚合物的量为基于PLA聚合物、第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物和增塑剂的总重量计10重量%、15重量%、25重量%或30重量%至50重量%、55重量%或60重量%的范围内。无定形PLA聚合物的量可大于结晶聚合物的量。

[0027] 该膜组合物还包含第二聚合物如聚乙酸乙烯酯聚合物。第二聚合物可提高PLA与增塑剂的相容性,使得增塑剂浓度可在没有增塑剂迁移的情况下增加(如通过在下文实施例中描述的测试方法所测定的)。

[0028] 第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物具有至少为25℃、30℃、35℃或40℃的T_g。第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物的T_g通常不大于80℃、75℃、70℃、65℃、60℃、55℃、50℃、或45℃。

[0029] 第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物通常具有以下重均分子量或数均分子量(通过尺寸排阻色谱法用聚苯乙烯标准测定):至少50,000g/mol;75,000g/mol;100,000g/mol;125,000g/mol;150,000g/mol;175,000g/mol;200,000g/mol;225,000g/mol或250,000g/mol。在一些实施方案中,分子量(M_w)不大于2,000,000g/mol;1,500,000g/mol;1,000,000g/mol;750,000g/mol;500,000g/mol;450,000g/mol;400,000g/mol;350,000g/mol或300,000g/mol。在一些实施方案中,第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物的分子量大于PLA聚合物的分子量。在一个实施方案中,第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物的特征可在于在20℃下在10重量%乙酸乙酯溶液中具有10mPa*s至50mPa*s或100mPa*s范围内的粘度。在另一个实施方案中,第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物的特征可在于在20℃下在5重量%乙酸乙酯溶液中具有5mPa*s至20mPa*s范围内的粘度。

[0030] 在一些有利的实施方案中,第二聚合物是聚乙酸乙烯酯聚合物。聚乙酸乙烯酯聚合物通常是均聚物。然而,聚合物可包含相对低浓度的衍生自其它共聚单体的重复单元,前提条件是聚乙酸乙烯酯聚合物的T_g在前述范围内。其它共聚单体包括:例如丙烯酸类单体,诸如丙烯酸和丙烯酸甲酯;乙烯基单体,诸如氯乙烯和乙烯基吡咯烷酮;和C₂-C₈烯属烃单体,诸如乙烯。衍生自聚乙酸乙烯酯聚合物的其它共聚单体的重复单元的总浓度通常不大于10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%或5重量%。在一些实施方案中,衍生自聚

乙酸乙烯酯聚合物的其它共聚单体的重复单元的浓度通常不大于4重量%、3重量%、2重量%、1重量%、或0.5重量%。聚乙酸乙烯酯聚合物通常具有低水平的水解。被水解为乙烯醇单元的聚乙酸乙烯酯聚合物的聚合单元通常不大于聚乙酸乙烯酯聚合物的10mol%、9mol%、8mol%、7mol%、6mol%、5mol%、4mol%、3mol%、2mol%、1mol%或0.5mol%。

[0031] 聚乙酸乙烯酯聚合物可从各种供应商商购获得,包括以商品名VINNAPAS™从瓦克(Wacker)商购和以商品名VINA-VIL从美国伊利诺州西芝加哥Vinavil美国公司(Vinavil Americas Corporation, West Chicago, IL)商购。在与PLA组合之前,此类聚乙酸乙烯酯聚合物通常为(例如白色)固体粉末或无色珠粒形式。在一些实施方案中,聚乙酸乙烯酯聚合物(例如粉末,在与PLA聚合物组合之前)不是水可再分散的。

[0032] 可使用单一的第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物或两种或更多种第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物的组合。

[0033] 存在于本文所述的膜组合物中的第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物的总量基于PLA聚合物、第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物和增塑剂的总重量计为至少约10重量%并且通常不大于约50重量%、45重量%或40重量%。在一些实施方案中,第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物的浓度以至少15重量%或20重量%的量存在。

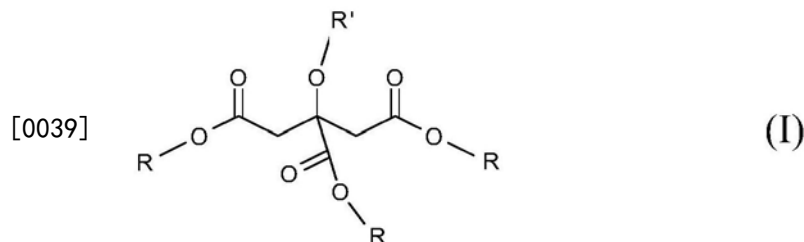
[0034] 在一些实施方案中,膜组合物具有小于30°C、29°C、28°C、27°C、26°C、25°C、24°C、23°C、22°C、21°C或20°C的T_g,并且在80°C下老化24小时时不表现出增塑剂迁移(根据到实施例中描述的测试方法)。这种性质归因于包含第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物。

[0035] 该膜组合物还包含增塑剂。膜组合物中增塑剂的总量通常为基于PLA聚合物、第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物和增塑剂的总重量计的约5重量%至约35重量%、40重量%、45重量%或50重量%的范围内。在一些实施方案中,增塑剂浓度为膜组合物的至少6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%或15重量%。

[0036] 本领域已经描述了能够使PLA增塑的各种增塑剂。增塑剂在25°C下通常为液体并且通常具有约200g/mol至10,000g/mol范围内的分子量。在一些实施方案中,增塑剂的分子量不大于5,000g/mol。在其它实施方案中,增塑剂的分子量不大于4,000、3,000、2,000或1,000g/mol。可使用各种增塑剂的组合。

[0037] 增塑剂优选包含一种或多种烷基或脂族酯或醚基。多官能酯和/或醚通常是优选的。这些包括磷酸烷基酯、二烷基醚二酯、三羧酸酯、环氧化油和酯、聚酯、聚二醇二酯、烷基烷基醚二酯、脂族二酯、烷基醚单酯、柠檬酸酯、二羧酸酯、植物油及其衍生物、以及甘油酯。此类增塑剂通常缺少芳族基团和卤素原子,并且预期是可生物降解的。此类增塑剂通常还包含碳链长度为C₂至C₁₀的直链或支链烷基端基。

[0038] 在一个实施方案中,增塑剂是由下式(I)表示的生物基柠檬酸酯基增塑剂:



[0040] 其中

[0041] R独立地为可相同或不同的烷基;并且

[0042] R'为H或(C₁至C₁₀)酰基。

[0043] R通常独立地为碳链长度为C₁至C₁₀的直链或支链烷基。在一些实施方案中,R为C₂至C₈或者C₂至C₄直链烷基。在一些实施方案中,R'是乙酰基。在其它实施方案中,至少一个R为碳链长度为C₅或更大的支链烷基。在一些实施方案中,支链烷基具有不大于8的碳链长度。

[0044] 代表性的基于柠檬酸酯的增塑剂包括例如柠檬酸三乙酯、乙酰基柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰基柠檬酸三丁酯、柠檬酸三己酯、乙酰基柠檬酸三己酯、柠檬酸三辛酯、乙酰基柠檬酸三辛酯、丁酰基柠檬酸三己酯、乙酰基柠檬酸三-3-甲基丁酯、乙酰基柠檬酸三-2-甲基丁酯、乙酰基柠檬酸三-2-乙基己酯以及乙酰基柠檬酸三-2-辛酯。一种代表性的基于柠檬酸酯的增塑剂是乙酰基柠檬酸三正丁酯,其可以商品名CITROFLEX A-4PLASTICIZER购自印第安纳波利斯的凡特鲁斯专业公司(Vertellus Specialties, Incorporated, Indianapolis, IN)。

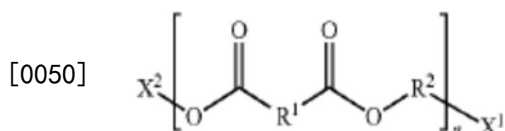
[0045] 在另一个实施方案中,增塑剂包含聚乙二醇主链和酯烷基端基。聚乙二醇链段的分子量通常为至少100、150或200g/摩尔且不大于1,000g/摩尔。在一些实施方案中,聚乙二醇链段具有不大于900、800、700或600g/摩尔的分子量。示例包括可以商品名“TegMeR™ 809”购自伊利诺州芝加哥的Hallstar公司(Hallstar, Chicago, IL)的聚乙二醇(400)二乙基己酸酯和可以商品名“TegMeR™ 804”购自伊利诺州芝加哥的Hallstar公司(Hallstar, Chicago, IL)的四乙二醇二乙基己酸酯。

[0046] 在另一个实施方案中,增塑剂可表征为聚合物己二酸酯(即衍生自己二酸的聚酯),例如可以Admex™ 6995从田纳西州金斯波特的伊士曼(Eastman, Kingsport, TN)商购获得。

[0047] 在另一个实施方案中,增塑剂是取代或未取代的脂族聚酯,如美国专利8,158,731中所述;这些专利以引用方式并入本文。

[0048] 在一些实施方案中,脂族聚酯增塑剂包含可衍生自琥珀酸、戊二酸、己二酸和/或癸二酸的重复单元。在一些实施方案中,本文公开的聚合物共混物的聚酯包含可衍生自1,3-丙二醇和/或1,2-丙二醇的重复单元。在一些实施方案中,本文公开的聚合物共混物的聚酯包含一种或两种可衍生自1-辛醇、1-癸醇和/或它们的混合物的终止剂单元。在一些实施方案中,本文公开的聚合物共混物的聚酯包含可衍生自琥珀酸、戊二酸、己二酸和/或癸二酸的重复单元;可衍生自1,3-丙二醇和/或1,2-丙二醇的重复单元;和一个或两个可衍生自1-辛醇、1-癸醇和/或它们的混合物的终止剂单元。

[0049] 在一些实施方案中,脂族聚酯增塑剂具有下式:



[0051] 其中n为1至1000;R¹选自共价键和具有1至18个碳原子的取代或未取代的脂族烷基;R²是具有1至20个碳原子的取代或未取代的脂族烷基;X¹选自-OH、-O₂C-R¹-CO₂H和-O₂C-R¹-CO₂R³;X²选自-H、-R²-OH和R³;并且R³是具有1至20个碳原子的取代或未取代的脂族烷基。在一些实施方案中,聚酯具有上式,前提条件是如果X¹为-OH或

[0052] $-O_2C-R^1-CO_2H$, 则 X^2 为 R^3 。

[0053] 选择重复单元的数量 n 使得脂族聚酯增塑剂具有前述分子量。

[0054] 在一些实施方案中, R^1 、 R^2 和/或 R^3 为烷基。 R^1 烷基可具有例如1至18个碳原子,1至10个碳原子,1至8个碳原子,2至7个碳原子,2至6个碳原子,2至5个碳原子,2至4个碳原子和/或3个碳原子。例如, R^1 可选自 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 和 $-(CH_2)_8-$ 。 R^2 烷基可具有例如1至20个碳原子,1至10个碳原子,1至8个碳原子,2至7个碳原子,2至6个碳原子,2至5个碳原子,2至4个碳原子和/或3个碳原子。例如, R^2 可选自 $-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 和 $-CH(CH_3)CH_2-$ 。 R^3 烷基可具有例如1至20个碳原子,1至18个碳原子,2至16个碳原子,3至14个碳原子,4至12个碳原子,6至12个碳原子,8至12个碳原子和/或8至10个碳原子。例如, R^3 还可为包含 $-(CH_2)_7CH_3$ 和 $-(CH_2)_9CH_3$ 的混合物。

[0055] 在一些实施方案中, R^1 是具有1至10个碳的烷基, R^2 是具有1至10个碳的烷基,并且 R^3 是具有1至20个碳的烷基。在其它实施方案中, R^1 是具有2至6个碳的烷基, R^2 是具有2至6个碳的烷基,并且 R^3 是具有8至12个碳的烷基。在其它实施方案中, R^1 是具有2至4个碳的烷基, R^2 是具有2至3个碳的烷基,并且 R^3 是具有8至10个碳的烷基。在其它实施方案中, R^1 选自 $-(CH_2)_2-$ 、

[0056] $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 和 $-(CH_2)_8-$, R^2 选自 $-(CH_2)_3-$ 、

[0057] $-CH_2CH(CH_3)-$ 和 $-CH(CH_3)CH_2-$, 并且 R^3 为包含 $-(CH_2)_7CH_3$ 和

[0058] $-(CH_2)_9CH_3$ 的混合物。

[0059] 脂族聚酯增塑剂可具有约0至约20或更高的酸值。聚酯的酸值可通过用于测量中和一克聚酯样品中游离酸所必需的氢氧化钾的毫克数的已知的方法测定。

[0060] 对于架藏稳定性和/或膜的耐久性通常优选具有低酸值的增塑剂。在一些实施方案中,增塑剂的酸值优选不大于10、9、8、7、6、5、4、3、2或1。

[0061] 脂族聚酯增塑剂可具有约0至约110,例如约1至约40、约10至约30、约15至约25、约30至约110、约40至约110、约50至约110、和/或约60至约90的羟值。聚酯也可具有大于约110的羟值。聚酯的羟值可通过用于测量羟基的已知方法测定,诸如通过ASTM测试方法D 4274所述的方法。

[0062] 一种代表性的脂族聚酯增塑剂可以商品名HALLGREEN R-8010TM购自伊利诺州芝加哥的Hallstar公司(Hallstar, Chicago, IL)。

[0063] 在一些实施方案中,增塑剂化合物通常具有很少或不具有羟基。在一些实施方案中,羟基的重量%百分比相对于增塑剂化合物的总重量不大于10重量%、9重量%、6重量%、7重量%、6重量%、5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、1重量%。在一些实施方案中,增塑剂化合物不含羟基。因此,在该实施方案中,增塑剂不是甘油或水。

[0064] 为了促进结晶速率,PLA膜组合物中也可存在成核剂。合适的成核剂包括例如无机矿物、有机化合物、有机酸和酰亚胺的盐、熔点高于PLA的加工温度的细分结晶聚合物、以及前述两种或更多种的组合。合适的成核剂通常具有至少25纳米或至少0.1微米的平均粒度。也可以使用两种或更多种不同成核剂的组合。

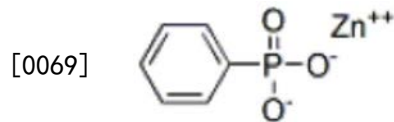
[0065] 有用的成核剂的示例包括例如滑石(水合硅酸镁 $-H_2Mg_3(SiO_3)_4$ 或 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)、二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化锌、糖精钠盐、硅酸钙、苯甲酸钠、钛酸钙、芳族磺酸盐衍生物、氮化硼、酞菁铜、酞菁、糖精钠盐、等规聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二

醇酯等。

[0066] 当存在有机成核剂时,成核剂的浓度通常为基于膜组合物的总重量计至少约0.01重量%、0.02重量%、0.03重量%、0.04重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.15重量%或0.2重量%,至约1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的范围。当成核剂是无机氧化物填料如二氧化硅、氧化铝、氧化锌和滑石时,浓度可更高。

[0067] 在一个实施方案中,成核剂可表征为含磷芳族有机酸的盐,诸如苯基膦酸锌、苯基膦酸镁、4-叔丁基苯基膦酸二钠和二苯基次膦酸钠。

[0068] 一种有利的成核剂是具有以下化学式的苯基膦酸锌:



[0070] 可以商品名“Ecopromote”从日产化学工业有限公司(Nissan Chemical Industries,Ltd)获得。

[0071] 在一些实施方案中,可使用无机填料来防止在储存和运输期间膜的层或卷的粘连或粘结。无机填料包括表面改性的或非表面改性的粘土和矿物。示例包括滑石、硅藻土、二氧化硅、云母、高岭土、二氧化钛、珍珠岩和钙硅石。

[0072] 有机生物材料填料包括改性的或非改性的各种林业和农业产品。示例包括纤维素、小麦、淀粉、改性淀粉、甲壳质、脱乙酰壳多糖、角蛋白、衍生自农业产品的纤维素材料、谷蛋白、面粉和瓜尔胶。术语“面粉”通常涉及具有源自同一种植物来源的含蛋白质和含淀粉部分的膜组合物,其中含蛋白质部分和含淀粉部分未彼此分离。存在于面粉中的典型蛋白质是球蛋白、白蛋白、谷蛋白、蛋白胍、谷醇溶蛋白、谷蛋白。在典型的实施方案中,膜组合物包含很少或不包含有机生物材料填料如面粉。因此,有机生物材料填料(例如面粉)的浓度通常小于总膜组合物的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%。

[0073] 在一些实施方案中,膜包含防粘连剂,诸如脂肪酸衍生物。一种合适的防粘连剂是PLA聚合物、5重量%-10重量%的脂肪酸衍生物和20重量%至40重量%的二氧化硅的混合物,诸如可以商品名SUKANO DC S511购自南卡罗来那州苏卡诺聚合物公司邓肯(Sukano Polymers Corporation Duncan,SC.)。

[0074] 该膜可任选地包含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(例如硅藻土)、消光剂、阻燃剂(例如,硼酸锌)、颜料(例如二氧化钛)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、玻璃或聚合物珠或气泡、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膜组合物的25重量%、20重量%、15重量%、10重量%或5重量%。在其它实施方案中,添加剂的浓度可高达总膜组合物的40重量%、45重量%、50重量%、55重量%或约65重量%。

[0076] 当该膜为单片膜时,膜的厚度通常为至少10、15、20或25微米(1密耳)至500微米(20密耳)厚度。在一些实施方案中,膜的厚度不大于2500微米、2000微米、1500微米、1000微

米、800微米、400微米、300微米、200微米、150微米或50微米。该膜可以是具体地厚度大于50密耳的单个片材的形式。(例如,较薄)膜可为卷状物品的形式。

[0077] 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,膜层的厚度可小于10微米。在一个实施方案中,包含本文所述的膜组合物的膜层是外层或换句话说表层。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。

[0078] 在制备如本文所述的膜组合物时,将PLA、第二聚合物如PVAc、增塑剂、成核剂等加热(例如180°C至250°C)并使用本领域普通技术人员已知的任何合适的手段进行充分混合。例如,可通过使用(例如布拉本德混合器)混合器、挤出机、捏合机等将膜组合物混合。

[0079] 在混合之后,考虑工艺和可用设备的规模,利用已知的成膜技术,可使该膜组合物成型(例如浇铸)为膜。在一些实施方案中,将基于PLA的膜组合物转移到压制机中,并且然后压缩并固化以形成PLA膜的单个片材。在其它实施方案中,可将基于PLA的膜组合物通过模具挤出到保持在合适冷却温度下的浇铸辊上,以形成连续长度的基于PLA的膜。在一些实施方案中,在膜挤出期间,优选将浇铸辊温度保持在80°C至120°C以获得在浇铸辊上的PLA膜的结晶。

[0080] 基于PLA的膜可退火。退火条件可变化,从120°F约12小时至200°F约20分钟。在一些实施方案中,膜的储存和/或运输环境提供足够的退火。

[0081] 本文所述的基于PLA的膜可用于各种产品中。在一些实施方案中,PLA膜具有与聚氯乙烯(PVC)膜相似或甚至更好的性能,因此可用于代替PVC膜。因此,本文描述的膜和制品可不含聚氯乙烯(PVC)膜以及邻苯二甲酸酯增塑剂。

[0082] 如通过实施例中所述的测试方法所确定的,膜和膜组合物可具有各种性质。

[0083] 该膜通常具有约-20°C、-15°C、或-10°C至40°C的范围内的玻璃化转变温度;低于PLA聚合物和第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物两者的T_g。在一些实施方案中,该膜具有至少-5°C、-4°C、-3°C、-2°C、-1°C、或0°C的玻璃化转变温度。在一些实施方案中,该膜具有小于35°C或30°C或25°C的玻璃化转变温度。在一些实施方案中,该膜具有小于20°C、19°C或18°C的玻璃化转变温度。

[0084] 该膜通常具有在至少约150°C或155°C至约165°C、170°C、175°C或180°C范围内的熔融温度T_{m1}或T_{m2}。此外,膜组合物可具有在100°C至120°C范围内的结晶峰值温度T_c。

[0085] 净熔融吸热为熔融吸热能量减去结晶放热能量(如下述实施例中进一步详细描述)。膜组合物(即,取自微配混机的未熔融压制成膜的)的净熔融吸热通过第二次加热扫描测定;而(例如熔融压制的)膜的净熔融吸热通过第一次加热扫描测定。根据美国专利6,005,068,如果PLA膜表现出小于10J/g的净熔融吸热,则认为PLA膜是无定形的。在有利的实施方案中,诸如当膜包含成核剂时,膜的净熔融焓 ΔH_{nm2} 和 ΔH_{nm1} 分别大于10J/g、11J/g、12J/g、13J/g、14J/g/或15J/g且小于40J/g、39J/g、38J/g、37J/g、36J/g或35J/g。

[0086] 如上所述,在一个实施方案中,该膜具有-10°C至30°C的T_g和大于10J/g且小于40J/g的净熔融吸热 ΔH_{nm1} 。如图3中的动态力学分析(DMA)结果所示,此类膜在室温下是柔性的并且在加热到升高的温度时具有相对较高的力学特性,诸如模量。在此实施方案中,该膜在以2°C/min的速率加热时,对于-40°C至125°C的温度范围具有至少10MPa且通常小于10,000MPa的拉伸储能模量(即,在以2°C/min的速率加热时,当从-40°C加热至125°C时,拉伸储能模量未降至低于10MPa)。在一些实施方案中,该膜在以2°C/min的速率加热时,对于

25℃至80℃的温度范围具有如通过动态力学分析所测定的至少5MPa、6MPa、7MPa、8MPa、9MPa或10MPa的拉伸储能模量。相比之下,如图4所示,当该膜具有非常低的净熔融吸热时,随着温度增加至高于室温23℃,发生力学特性诸如模量的急剧下降。

[0087] 如以下实施例中进一步描述的那样,可使用标准拉伸测试来评估该膜。膜的拉伸强度通常为至少5MPa或10MPa,并且通常小于用于制造膜的PLA和第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物的拉伸强度。在一些实施方案中,拉伸强度不大于45MPa、40MPa、35MPa、34MPa、33MPa、32MPa、31MPa或30MPa。膜的伸长率通常大于用于制造膜的PLA和第二(例如聚乙酸乙烯酯)聚合物的伸长率。在一些实施方案中,伸长率为至少30%、40%或50%。在其它实施方案中,伸长率为至少100%、150%、200%、250%或300%。在一些实施方案中,伸长率不大于600%或500%。该膜的拉伸模量通常为至少50MPa、100MPa、或150MPa。在一些实施方案中,拉伸模量为至少200MPa、250MPa或300MPa。在一些实施方案中,拉伸模量不大于1000MPa、750MPa或650MPa。

[0088] 在一些实施方案中,本文所述的基于PLA的膜是透明的,即具有至少90%的可见光透射率。在其它实施方案中,基于PLA的膜是不透明的(例如白色)或反射性的并且通常用作背衬或中间层。

[0089] 本文所述的基于PLA的膜适合用作(例如压敏)胶带或片材的任何层,诸如背衬、中间层(即,最外层之间的层)或(例如透明的)覆盖膜。在一个实施方案中,基于PLA的膜和(例如压敏)胶带都是透明的。

[0090] 基于PLA的膜可进行常规表面处理以与相邻的压敏粘合剂层更好地粘合。表面处理包括例如暴露于臭氧、暴露于火焰、暴露于高压电击、用电离辐射处理以及其它化学或物理氧化处理。化学表面处理包括底漆。合适的底漆的示例包括美国专利5,677,376、5,623,010中公开的氯化聚烯烃、聚酰胺和改性的聚合物,以及WO 98/15601和WO 99/03907中公开的那些,以及其它改性丙烯酸类聚合物。在一个实施方案中,底漆是包含丙烯酸酯聚合物、氯化聚烯烃和环氧树脂的有机溶剂基底漆,可从3M公司以“3M™ Primer 94”获得。

[0091] 可将各种(例如压敏)粘合剂施加到基于PLA的膜上,诸如天然或合成橡胶基压敏粘合剂、丙烯酸类压敏粘合剂、乙烯基烷基醚压敏粘合剂、硅氧烷压敏粘合剂、聚酯压敏粘合剂、聚酰胺压敏粘合剂、聚- α -烯烃、聚氨酯压敏粘合剂和基于苯乙烯嵌段共聚物的压敏粘合剂。压敏粘合剂通常具有在室温(25℃)下可通过动态力学分析测量的在1Hz频率下小于 3×10^6 达因/厘米的储能模量(E')。

[0092] 在某些实施方案中,压敏粘合剂可为基于天然橡胶的,这意味着一种或多种天然橡胶弹性体构成粘合剂的弹性体组分的至少约20重量%(不包含任何填料、增粘树脂等)。在其它实施方案中,天然橡胶弹性体构成粘合剂的弹性体组分的至少约50重量%或至少约80重量%。在一些实施方案中,天然橡胶弹性体可与一种或多种嵌段共聚物热塑性弹性体(例如,可以商品名KRATON得自美国德克萨斯州休斯顿的科腾聚合物公司(Kraton Polymers, Houston, TX)的一般类型的那些)共混。在具体实施方案中,天然橡胶弹性体可与苯乙烯-异戊二烯径向嵌段共聚物共混,与天然橡胶弹性体以及至少一种增粘树脂组合。在授予Ma等人的美国专利申请公开2003/0215628中进一步详细公开了这种类型的粘合剂组合,该申请以引用方式并入本文中。

[0093] 压敏粘合剂可以为有机溶剂基的、水基乳液的、热熔融的(如在US6,294,249中所

述)、可热活化的、以及光化辐射(例如,电子束、紫外线)的可固化压敏粘合剂。可热活化的粘合剂可由与前面针对压敏粘合剂所述相同的类别制备。然而,选择其组分和浓度使得粘合剂是可热活化的而不是压敏的、或它们的组合。

[0094] 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”是指至少在初始时反复粘附到基底并从基底去除而不明显损失粘附能力的的能力。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的剥离强度。合适的可重新定位粘合剂包括在CONTROLTAC Plus Film品牌和SCOTCHLITE Plus Sheeting品牌上使用的粘合剂类型,均由美国明尼苏达州圣保罗的明尼苏达矿业与制造公司(Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, Minnesota, USA)制造。

[0095] 粘合剂层还可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等的网络。此类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逸出。

[0096] 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,已描述粘合剂的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表面的顶表面面积)。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材、膜和胶带。在许多情况下,拓扑结构化表面粘合剂在粘合时也会显示具有增加接触时间的缓慢构建。

[0097] 具有微结构化粘合剂表面的粘合剂层可包含粘合剂的均匀分布或位于粘合剂表面功能部分的复合粘合剂“突起”,并从粘合剂表面向外延伸。当片状材料置于基底表面上时,包括此类粘合剂层的膜制品提供可重新定位的片状材料(参见美国专利5,296,277)。此类粘合剂层还需要一致的微结构化剥离衬片以在储存和处理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布到具有对应微压印图案的剥离衬片上或者将粘合剂(如,PSA)朝具有对应微压印图案的剥离衬片压缩来实现,如WO 98/29516中所描述的。

[0098] 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以及连续或不连续的PSA或可重新定位的粘合剂的覆盖层。

[0099] 丙烯酸类压敏粘合剂可通过自由基聚合技术如溶液聚合、本体聚合或乳液聚合来制备。丙烯酸类聚合物可以是任何类型的,诸如无规共聚物、嵌段共聚物或接枝聚合物。聚合可使用通常使用的任何聚合引发剂和链转移剂。

[0100] 在一些实施方案中,丙烯酸类(例如压敏)粘合剂包含浆料,该浆料包含i)可自由基聚合的溶剂单体;和ii)包含衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元的溶质(甲基)丙烯酸类聚合物。在典型的实施方案中,浆料包含至少一种交联单体或(甲基)丙烯酸类溶质聚合物,其包含衍生自至少一种交联单体的聚合单元:

[0101] 可通过如下步骤制备丙烯酸类(例如压敏)粘合剂制品:a)提供刚刚描述的浆料;b)将浆料施加到本文所述的基于PLA的膜;以及c)照射所施加的浆料,从而使粘合剂组合物交联。所得粘合剂可表征为辐射固化(例如压敏)粘合剂。

[0102] 聚合优选地在不存在溶剂诸如乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃的情况下进行,该溶剂与浆料组合物的组分的官能团不反应。溶剂影响聚合物链中不同单体的掺入速率,并且由于聚合物从溶液胶凝或析出一般导致较低的分子量。因此,(例如,压敏)粘合剂可不含不可聚合的有机溶剂。

[0103] 当用UV辐射固化浆料时,浆料还包含光引发剂。有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2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮光引发剂,以商品名IRGACURE 651或ESACURE KB-1光引发剂获得(宾夕法尼亚州威彻斯特的沙多玛公司(Sartomer Co., West Chester, PA));和二甲基羟基苯乙酮;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;以及光敏肟,诸如1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基-羰基)肟。这些光引发剂中特别优选的是取代的苯乙酮。

[0104] (例如压敏)粘合剂(例如浆料)可用具有280纳米至425纳米范围内的UVA最大值的活化UV辐射照射以聚合单体组分。UV光源可以具有各种类型。诸如黑灯的低强度光源通常提供从0.1mW/cm²或0.5mW/cm²(毫瓦每平方厘米)至10mW/cm²的强度(如根据美国国家标准和技术研究院批准的程序如例如使用弗吉尼亚州斯特林的电子仪器科技公司(Electronic Instrumentation & Technology, Inc., in Sterling, VA)制造的UVIMAP UM 365L-S辐射计测量的)。高强度光源通常提供大于10mW/cm²、15mW/cm²或20mW/cm²至多450mW/cm²或更高范围内的强度。在一些实施方案中,高强度光源提供至多500mW/cm²、600mW/cm²、700mW/cm²、800mW/cm²、900mW/cm²或1000mW/cm²的强度。用以聚合一种或多种单体组分的UV光可通过各种光源诸如发光二极管(LED)、黑灯、中压汞灯等或它们的组合来提供。单体组分也可用自得自融合紫外线系统公司(Fusion UV Systems Inc.)的更高强度光源聚合。用于聚合和固化的UV暴露时间可根据所使用的光源的强度而变化。例如,用低强度光源进行完全固化可在约30秒至300秒范围内的暴露时间内完成;而用高强度光源进行完全固化可用约5秒至20秒范围内的较短暴露时间完成。用高强度光源进行部分固化通常可用约2秒至约5秒或10秒范围内的暴露时间完成。该丙烯酸类压敏粘合剂包含衍生自(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。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。

[0105] 丙烯酸类压敏粘合剂包含一种或多种低T_g(甲基)丙烯酸酯单体的聚合单元,即当反应形成均聚物时(甲基)丙烯酸酯单体具有不大于0°C的T_g。在一些实施方案中,低T_g单体具有不大于-5°C,或不大于-10°C的T_g。这些均聚物的T_g通常大于或等于-80°C,大于或等于-70°C,大于或等于-60°C,或者大于或等于-50°C。

[0106] 低T_g单体可具有式

[0107] $H_2C=CR^1C(O)OR^8$

[0108] 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。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] 在典型的实施方案中,丙烯酸类压敏粘合剂包含至少一种具有含6至20个碳原子的烷基的低T_g单体的聚合单元。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。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)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯以及(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。

[0112] 丙烯酸类压敏粘合剂通常包含基于聚合单元的总重量计(即排除无机填料或其它添加剂)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%或更多的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。

[0113] 丙烯酸类压敏粘合剂还可包含至少一种高T_g单体,即,在反应形成均聚物时T_g大于0°C的(甲基)丙烯酸酯单体。高T_g单体更通常具有大于5°C、10°C、15°C、20°C、25°C、30°C、35°C或40°C的T_g。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、甲基丙烯酸苜酯、3,3,5-三甲基环己基丙烯酸酯、丙烯酸环己酯、N-辛基丙烯酰胺和甲基丙烯酸丙酯或组合。

[0114] 丙烯酸类压敏粘合剂还可包含极性单体的聚合单元。代表性的极性单体包括例如酸官能单体(例如丙烯酸、甲基丙烯酸)、羟基官能(甲基)丙烯酸酯单体、含氮单体(例如丙烯酰胺)以及它们的组合。在一些实施方案中,丙烯酸类压敏粘合剂包含至少0.5重量%、1重量%、2重量%或3重量%且通常不大于10重量%的极性单体诸如丙烯酰胺,和/或酸官能单体诸如(甲基)丙烯酸的聚合单元。

[0115] 根据需要,压敏粘合剂还可包含一种或多种合适的添加剂。添加剂的示例为交联剂(例如多官能(甲基)丙烯酸酯交联剂(例如TMPTA)、环氧交联剂、异氰酸酯交联剂、三聚氰胺交联剂、氮丙啶交联剂等),增粘剂(例如苯酚改性的萜烯和松香酯诸如松香的甘油酯和松香的季戊四醇酯、以及C₅和C₉烃增粘剂),增稠剂,增塑剂,填料,抗氧化剂,紫外线吸收剂,抗静电剂,表面活性剂,流平剂,着色剂,阻燃剂和硅烷偶联剂。

[0116] 在一些实施方案中,如W02014/172185中所述,(例如压敏)粘合剂包含含有(甲基)丙烯酸酯基团和C₆-C₂₀烯烃基团的交联单体;这些专利以引用方式并入本文。烯烃基团可以是直链的、支链的或环状的并且任选地被取代。在一些实施方案中,烯烃基团是C₆-C₁₂烯烃基团,诸如(甲基)丙烯酸香茅酯、(甲基)丙烯酸香叶醇、(甲基)丙烯酸金合欢醇酯和(甲基)丙烯酸十一烯酯。

[0117] 在另一个实施方案中,(例如压敏)粘合剂包含交联单体,交联单体包含至少两个选自烯丙基、甲代烯丙基或它们的组合的端基,如W02015/157350中所述;这些专利以引用

方式并入本文。

[0118] 可通过各种常规涂布方法(例如凹版印刷)辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮刀涂布(例如旋转或狭缝)模具涂布法、(如热熔)挤出涂布和印刷将该(例如压敏)粘合剂层设置在膜上。可将粘合剂直接施加到本文所述的PLA膜或通过使用剥离衬片进行转移涂覆。当使用剥离衬片时,将粘合剂涂布在衬片上并层合到膜,或者将粘合剂涂布在膜上,随后将剥离衬片施加到粘合剂层。粘合剂层可作为连续的层或者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。

[0119] 剥离衬片通常包括纸或膜,其已经用低表面能的化合物如有机硅氧烷化合物、含氟聚合物、聚氨酯和聚烯烃涂覆或改性。剥离衬片也可为聚合物片材,这种片材由聚乙烯、聚丙烯、PVC、聚酯通过添加或不添加粘合剂排斥的化合物制得。如上所述,剥离衬片可具有微结构化或微压印的图案以将结构赋予粘合剂层。

[0120] 在一些实施方案中,片材或胶带制品包括设置在PLA背衬的第一主侧面上的低粘附性背胶,使得当片材或胶带1为辊时,压敏粘合剂的最外(暴露)表面与低粘附性背胶接触。

[0121] 本领域已经描述了各种低粘附性背胶组合物,诸如例如硅氧烷、聚乙烯、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酸类等。

[0122] 将低粘附性背胶的组成(例如,与压敏粘合剂的组成结合)选为提供合适水平的释放。在一些实施方案中,正如US2014/0138025中所述,低粘附性背胶也可提供锚定被沉积在其上的涂料的增强的能力。

[0123] 可能适于包含在低粘附性背胶中的示例性材料的一般类别包括例如(甲基)丙烯酸类聚合物、氨基甲酸酯聚合物、乙烯基酯聚合物、氨基甲酸乙酯聚合物、含氟聚合物、含硅氧烷聚合物、以及它们的组合。

[0124] 在一些实施方案中,低粘附性背胶是有机溶剂基溶液或水基乳液。

[0125] 在一些实施方案中,低粘附性背胶可包含丙烯酸类组合物,其可由与丙烯酸类粘合剂相同的(甲基)丙烯酸酯单体制备。然而,低粘附性背胶组合物通常包含较低浓度的低T_g单体诸如丙烯酸十八烷基酯和较高量的高T_g单体诸如丙烯酸。在一些实施方案中,低粘附性背胶包含至少40重量%、45重量%或50重量%至约60重量%范围内的低T_g单体,诸如丙烯酸十八烷基酯的聚合单元。除非另有说明,与本文所述的低粘附性背胶相关的重量百分比是相对于不包括任何有机或水性溶剂的总固体的。

[0126] 在授予Luedke等人的美国专利3,011,988中进一步详细描述了此类组合物,该专利以引用方式并入本文。

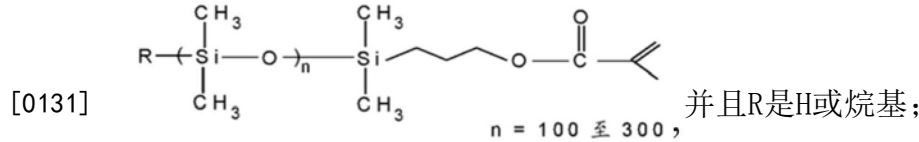
[0127] 在一些实施方案中,低粘附性背胶可包括可分辨的结晶熔点(T_m),例如在组合物中,该组合物包含可测量的量的产生结晶聚合物链段的单体单元。这种T_m可替代T_g或与之一起存在。在一些实施方案中,如果存在T_m,则其范围可在例如20°C至60°C之间。

[0128] 在一些实施方案中,低粘附性背胶可包含至少一些(甲基)丙烯酸基团。在一些实施方案中,(甲基)丙烯酸基团的浓度为至少2重量%、3重量%、4重量%或5重量%至10重量%、15重量%或20重量%的范围。

[0129] 在一些实施方案中,低粘附性背胶可包括含硅氧烷材料。在各种实施方案中,此类材料可包含具有非硅氧烷(例如(甲基)丙烯酸酯)侧链的硅氧烷主链;具有硅氧烷侧链的非

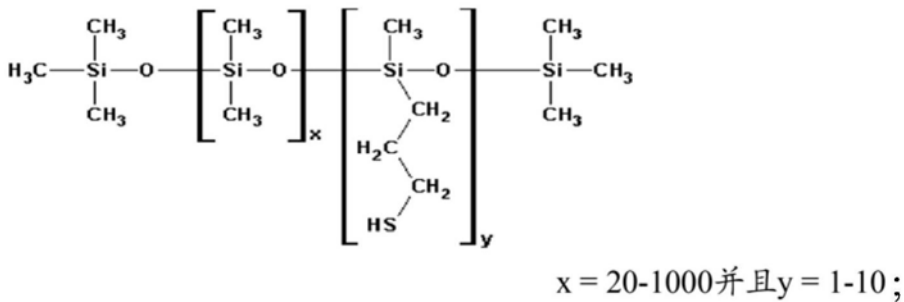
硅氧烷(例如,(甲基)丙烯酸酯)主链;包括硅氧烷单元和非硅氧烷(例如,(甲基)丙烯酸酯)单元的共聚物主链;等等。硅氧烷-聚脲材料、硅氧烷-聚脲-聚氨酯材料、硅氧烷-聚草酰胺材料、硅氧烷-引发-转移-终止剂-衍生的组合物等等,也可以是合适的。

[0130] 在某些实施方案中,低粘附性背胶的含硅氧烷材料包括具有式I的通式的乙烯基官能化硅氧烷大分子单体的反应产物:

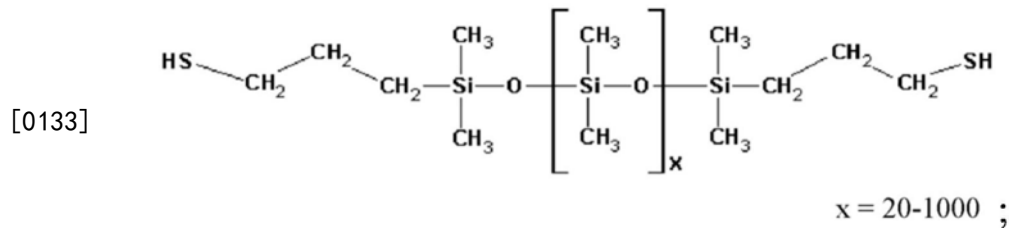


式 I

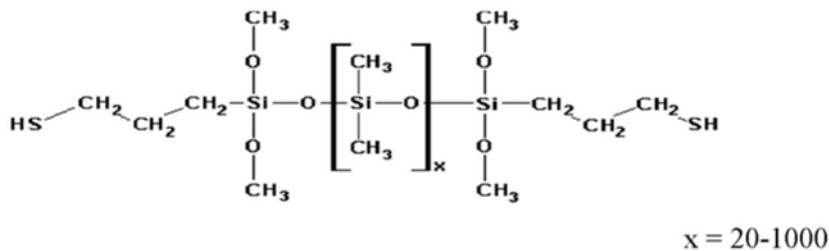
[0132] 在某些实施方案中,低粘附性背胶的含硅氧烷的材料包括具有式IIa、IIb或IIc的通式或它们的混合的巯基官能化硅氧烷大分子单体的反应产物:



式 IIa



式 IIb



式 IIc

[0134] 巯基官能化硅氧烷大分子单体以及利用此类大分子单体制备低粘附性背胶组合物的其它细节可见于授予Kantner等人的美国专利5,032,460,该专利以引用方式并入本文。

[0135] 在各种实施方案中,任何以上硅氧烷大分子单体可与甲基(丙烯酸)单体和/或与

任何其它乙烯基单体组合使用。例如,此类单体可选为实现任何上面讨论的玻璃化转变温度范围。在一些实施方案中,可以总反应物的大约15重量%至35重量%使用(例如式IIa的)硅氧烷大分子单体,其中达到包含至少一种高T_g(甲基)丙烯酸类单体、至少一种低T_g(甲基)丙烯酸类单体和至少一种(甲基)丙烯酸单体的反应物的平衡。在具体实施方案中,低T_g单体是丙烯酸甲酯,高T_g单体是甲基丙烯酸甲酯并且(甲基)丙烯酸单体是甲基丙烯酸。在其它实施方案中,在此类组合中,以大约20重量%至30重量%使用(例如式IIa的)硅氧烷大分子单体。

[0136] 在包含硅氧烷大分子单体的一些实施方案中,低粘附性背胶包含至少2重量%、3重量%、4重量%或5重量%至10重量%、15重量%或20重量%范围的(甲基)丙烯酸基团。

[0137] 通常选择压敏粘合剂和低粘附性背胶(当存在时)的组分以提供对表面的良好粘附性,同时还可在适度的力下除去而不留下(例如可见的)残留物。

[0138] 在一些实施方案中,本文所述的膜可设置在第二层上或粘结(例如用粘合剂)到第二层如第二背衬。第二背衬可设置在粘合剂和基于PLA的膜之间和/或第二背衬可设置在基于PLA的膜的相反主表面上。

[0139] 背衬可包括各种柔性和非柔性(例如预成型网)基材,包括但不限于聚合物膜、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)。

[0140] 在另一个实施方案中,基于PLA的膜或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、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、氧化铍、氧化镁、氧化锰、氧化钼、氧化钒、氧化钡等。这些金属和金属氧化物可单独使用或以两种或更多种的组合使用。这些金属和/或金属氧化物的层可通过诸如真空沉积、离子电镀、溅射和CVD(化学气相沉积)的已知方法形成。金属和/或金属氧化物层的厚度通常为至少5nm至100nm或250nm的范围。

[0141] 背衬的厚度通常为至少10微米、15微米、20微米或25微米(1密耳)并且通常不大于500微米(20密耳)厚。在一些实施方案中,背衬的厚度不大于400微米、300微米、200微米、或100微米。背衬以及整个膜通常呈卷状物品的形式,但也可以呈单个片材的形式。

[0142] 在一些实施方案中,第二(例如背衬)层是热塑性聚合物,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)树脂等等。在一些实施方案中,第二背衬是具有至少90%的可见光透射率的透明膜。

[0143] 在一些实施方案中,膜和/或第二背衬是适形的。所谓的“适形”是指膜或膜层足够柔软和柔韧,使得其适应基底表面上的曲面、凹陷或凸起的膜,以使得该膜可围绕曲面或凸起进行拉伸或者可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释放(称作起泡)。

[0144] 合适的适形第二背衬包括例如,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。

[0145] 在一些实施方案中,该膜足够适形,使得它是“可横向弯曲的”,这意味着胶带可弯曲为位于基本上平坦的平面中的连续的弯曲形状(例如,具有7.5cm的曲率半径),而不撕裂穿过胶带的弯曲部分的拉伸区域。US2014/0138025的图15中描绘了可横向弯曲胶带的示例。

[0146] 粘合剂涂覆的制品可表现出对平滑和粗糙表面两者的良好粘附力。已知各种粗糙表面,包括例如纹理化干式墙,诸如“knock down”和“橘皮”;煤渣砖、粗糙(例如,巴西)瓦片和纹理化水泥。诸如不锈钢、玻璃和聚丙烯的平滑表面具有如可通过光学测量法测量的小于100纳米的平均表面粗糙度(Ra);而粗糙表面具有大于1微米(1000纳米)、5微米或10微米的平均表面粗糙度。根据密封剂的厚度,密封水泥可具有粗糙或平滑的表面。水泥密封剂通常包括聚氨酯、环氧树脂、硅酸钠或甲基丙烯酸甲酯。

[0147] 本文中的胶带或片材制品可用于各种最终用途,例如车道和安全标记、颜色编码、磨损保护、掩模、密封、接合等。

[0148] 在一些实施方案中,制品是(例如油漆)掩模胶带或片材。此类胶带可被施用到表面的期望部分,表面的相邻部分可随后根据需要被涂漆(术语“漆”在本文中广泛地使用并涵盖任何涂层、底漆、清漆、亮漆等)。在任何合适的时间(例如,在油漆干燥到所需程度之后),然后可将胶带从表面移除。在一些实施方案中,低粘附性背胶的组成可选为提高胶带1保持和锚定液体漆的能力,该液体漆诸如可通过喷涂器、刷子、辊等施涂。此类油漆可为例如如US2014/0138025中所述的胶乳或油基。

[0149] 在另一个实施方案中,制品是通常粘附到(例如密封的)水泥或其它地板表面的地板标记胶带。发现包括本文所述的PLA背衬的地板标记胶带在根据位置保持测试(在下文实施例中更详细地描述)测试7周后保持其位置。包括PLA背衬的胶带具有与包括基于聚氯乙烯的背衬的可商购获得的胶带相当的位置保持性。

[0150] 示出以下实例以描述本发明的附加特征和实施方案。除非另外指明,所有份数均按重量计。

[0151] 实施例

[0152] 材料

[0153] PLA, Ingeo 4032D (“4032”)和Ingeo 4060D (“4060”)购自Natureworks公司(Natureworks, LLC)。聚乙酸乙烯酯“PVAc”以商品名“Vinnapas™ UW 4FS”从瓦克(Wacker)获得。Ecopromote成核剂得自日产化学工业公司(日本)(Nissan Chemical Industrials (Japan)) Sukano PLA DC S511防滑/防粘连母料,并且Sukano PLA CC S513 TiO₂母料获自苏卡诺聚合物(美国)(Sukano Polymers (USA))。

[0154] 所用的可商购获得的增塑剂包括可从Hallstar公司(Hallstar)以相应商品名“TegMer 809”和“TegMer 804”购得的Citroflex A4 (Vertellus高性能材料(Vertellus Performance Materials))、PEG 400二乙基己酸酯和四甘醇二乙基己酸酯增塑剂、聚酯增塑剂(分子量3200聚合物己二酸酯),以商品名“Admex 6995”购自伊士曼(Eastman)。

[0155] 样品制备-熔融配混

[0156] 通过将PLA、PVAc、增塑剂和成核剂在DSM Xplore™ 15cm³双螺杆微配混机中以

100RPM、200℃混合10分钟来制备样品,然后通过混合室上打开阀来收集样品。配混的样品进行80℃下老化测试、DSC表征并熔融压制成膜进行拉伸测试。

[0157] 老化测试

[0158] 将配混的样品(0.2克)放入封闭的闪烁小瓶中以防止老化测试期间增塑剂蒸发,并在80℃的烘箱中老化24小时。然后,在80℃老化后,检查样品表面以查看是否存在增塑剂迁移。具有潮湿或油性表面的样品被认为失败;而具有干燥表面的样品被认为通过。

[0159] DSC-差示扫描量热法

[0160] 除非另有说明,否则根据ASTM D3418-12使用TA仪器公司的差示扫描量热仪测量每个样品的玻璃化转变温度、结晶温度、熔融温度等。在第一次加热扫描中,将每个样品(4mg至8mg)以10℃/min从-60℃加热到200℃并保持2分钟以擦除其热历程,然后在第一次冷却扫描中以10℃/min冷却至-60℃,并在第二次加热扫描中以10℃/min加热至200℃。第二次加热扫描用于测定组合物和膜的T_g。如下定义的各种参数来源于DSC:

[0161] T_g-指第二次加热扫描的中点温度,在ASTM D3418-12中描述为T_{mg}。

[0162] T_c-指第一次冷却扫描的结晶峰值温度,在ASTM D3418-12中描述为T_{pc}。

[0163] T_{m1}和T_{m2}-分别指第一次加热扫描和第二次加热扫描的熔融峰值温度,在ASTM D3418-12中分别描述为T_{pm}。

[0164] 组合物结晶的能力通过计算与在第二次冷却扫描过程中形成的结晶材料相关联的净熔融吸热 ΔH_{nm2} 来确定,该净熔融吸热使用以下公式计算,

$$[0165] \quad \Delta H_{nm2} = \Delta H_{m2} - \Delta H_{cc2}$$

[0166] 其中 ΔH_{m2} 是第二次加热扫描的熔融吸热质量归一化焓,并且 ΔH_{cc2} 是第二次加热扫描的结晶放热质量归一化焓(如ASTM D3418-12的第11节所述)。对于包含成核剂的组合物,未检测到 ΔH_{cc2} ,因此 $\Delta H_{nm2} = \Delta H_{m2}$ 。

[0167] 净熔融吸热 ΔH_{nm1} 与膜中的结晶度有关(例如通过熔融压制法制备)。通过以下公式计算 ΔH_{nm1} :

$$[0168] \quad \Delta H_{nm1} = \Delta H_{m1} - \Delta H_{cc1}$$

[0169] 其中 ΔH_{m1} 是第一次加热扫描的熔融吸热质量归一化焓,并且 ΔH_{cc1} 是第一次加热扫描的结晶放热质量归一化焓(如ASTM D3418-12的第11节所述)。对于包含成核剂的膜,未检测到 ΔH_{cc1} ,因此 $\Delta H_{nm1} = \Delta H_{m1}$ 。

[0170] 在计算中使用与放热和吸热相关联的焓的绝对值(即, ΔH_{m1} 、 ΔH_{m2} 、 ΔH_{cc1} 和 ΔH_{cc2})。

[0171] 熔融压制

[0172] 将配混样品放置在两个特氟隆(Teflon)片材之间,在所述两个特氟隆片材之间具有10密耳厚的间隔物。将特氟隆片材放置在两个金属片材之间。将中间设置有样品的金属片材放置在液压压机(可从卡弗公司(Carver)获得)的压板之间,并且将压板加热至340°F。将每个样品在没有压力的情况下预加热8分钟,然后在300磅/平方英寸的压力下压制5分钟。然后,将金属板从卡弗压机移除并且使其空气冷却。对熔融压制的膜进行DSC表征和拉伸测试。

[0173] 拉伸测试

[0174] 将熔融压制样品切割成0.5英寸宽条。在室温下使用Instron 4501拉伸测试仪进

行拉伸测试。初始抓握距离为1英寸,并且拉伸速度为1英寸/分钟或100%应变/分钟。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)、模量和断裂伸长率,如由ASTM D882-10的11.3和11.5所描述的。

[0175] 动态力学分析(DMA)

[0176] 利用可以“DMA Q800”从TA仪器公司获得的膜张力固定装置进行动态力学分析(DMA)以将膜的物理特性表征为温度的函数。在2°C/分钟的速率、1弧度/秒的频率和0.1%的拉伸应变下将样品从-40°C温度加热至140°C。

[0177] 180度剥离强度测试方法

[0178] 使用辊将粘合剂的0.5英寸(~1.3cm)宽×6英寸(~15cm)长条层合至不锈钢板上。在调节在23°C/50%RH下的CTH(恒定温度和湿度)室中保压时间为10分钟。使用在12英尺/分钟(~30cm/min)下的180度剥离模式进行剥离强度测量。将数据记录为6次测量的平均值。

[0179] 在实施例和对照例(由“C”指示)的组合中所利用的每个组分的重量%在表1中给出。例如,实施例8含有基于聚乳酸聚合物、聚乙酸乙酯聚合物和增塑剂的总重量的70重量%的PLA4032、15重量%的PVAc、15重量%的Citroflex A4。实施例8还含有基于组合物的总重量的0.2重量%的Ecopromote。组合物的T_g和老化结果也在表1中如下报告:

[0180] 表1

实施例	组分	组分的重量%	T _g (°C)	在 80°C下老化 24 小时
C1	PLA4032/Admex6995	89/11	46	通过
C2	PLA4032/Admex6995	85/14	39	未通过
C3	PLA4032/Admex6995	82/18	37	未通过
C4	PLA4032/CitroflexA4/ Ecopromote	90/10/0.2	32	通过
C5	PLA4032/CitroflexA4/ Ecopromote	86/14/0.2	25	通过
C6	PLA4032/CitroflexA4/	85/15/0.2	21	未通过
	Ecopromote			
C7	PLA4032/CitroflexA4/ Ecopromote	83/17/0.2	15	未通过
8	PLA4032/PVAc/CitroflexA4/ Ecopromote	70/15/15/0.2	15	通过
9	PLA4032/PVAc/CitroflexA4/ Ecopromote	67/16/16/1	10	通过
10	PLA4032/PVAc/CitroflexA4/ Ecopromote	65/20/15/0.2	17	通过
11	PLA4032/PVAc/CitroflexA4/ Ecopromote	60/25/15/0.2	11	通过
12	PLA4032/PVAc/CitroflexA4/ Ecopromote	50/35/15/0.1	5	通过
13	PLA4032/PVAc/TegMer809/ Ecopromote	60/28/12/0.2	13	通过
14	PLA4032/PVAc/TegMer809/ Ecopromote	53/35/12/0.2	9	通过

[0183] 如表1所示,比较例C1、C4和C5通过老化测试,而比较例C2、C3、C6和C7未通过老化

测试。样品的T_g可降至25℃(如比较例C5所示),但不低于25℃仍然通过老化测试(如比较例C6和C7所示)。当组合物包含PLA、增塑剂和PVAc时,T_g可减小至低于25℃并且通过老化测试。

[0184] 在实施例和对照例(用“C”表示)的组合物中使用的每种组分的重量%,DSC结果在表2中如下描绘:

[0185] 表2

[0186]

实施例	组分 (组分的重量%)	T _c (°C)	T _{m2} (°C)	T _g (°C)	ΔH _{nm2} (J/g)
C15	PLA/Ecopromote (100/0.2)	125	167	63	42.9
C4	PLA4032/CitroflexA4/ Ecopromote (90/10/0.2)	122	162	36	41.4
C5	PLA4032/CitroflexA4/ Ecopromote (86/14/0.2)	120	160	25	40.1
8	PLA4032/PVAc/CitroflexA4 Ecopromote (70/15/15/0.2)	117	165	14	33.5
9	PLA4032/PVAc/CitroflexA4/Eco promote (67/16/16/1)	119	163	10	32.5

[0187]	10	PLA4032/PVAc/CitroflexA4 Ecopromote (65/20/15/0.2)	117	165	17	31.3
	11	PLA4032/PVAc/CitroflexA4 Ecopromote (60/25/15/0.2)	115	164	13	29.4
	12	PLA4032/PVAc/CitroflexA4 Ecopromote (50/35/15/0.1)	112	160	5	23.8
	13	PLA4032/PVAc/TegMer809 Ecopromote (60/28/12/0.2)	120	165	13	28.4
	14	PLA4032/PVAc/TegMer809 Ecopromote (53/35/12/0.2)	118	164	9	26.2
	16	PLA4032/PVAc/CitroflexA4 (50/35/15) 熔融压制时的	--	160	27	1.5
	17	PLA4032/PVAc/CitroflexA4/ Ecopromote (44.8/35/20/0.2)	112	160	2	23.0
	18	PLA4032/PVAc/CitroflexA4/ Ecopromote (39.8/35/25/0.2)	109	158	-8	20.9
	19	PLA4032/PLA4060/PVAc/ CitroflexA4/Ecopromote (20/34/35/10/1)	107	161	27	13.2
	20	PLA4032/PLA4060/PVAc/ CitroflexA4/Ecopromote (15/50/20/14/1)	104	161	28	10.5
	21	PLA4032/PLA4060/PVAc/ TegMer804/Ecopromote (20/34/35/10/1)	112	162	22	14.5

[0188] 图1中描绘了实施例12的组合物的代表性DSC曲线。此DSC曲线在冷却过程中表现出尖锐的结晶放热峰。实施例16的组合物在冷却过程中未表现出任何结晶，如图2所描绘的。

[0189] 在用于制备熔融压制膜实施例和对照例(由“C”指示)的组合中所利用的每个组分的重量%、这些膜的DSC和拉伸测试结果在表3中如下描绘：

[0190] 表3

[0191]	实施例	组分 (组分的重量%)	T_{m1} (°C)	ΔH_{nm1} (J/g)	拉伸强 度(MPa)	拉伸 伸长率	拉伸模 量(MPa)
--------	-----	----------------	------------------	---------------------------	---------------	-----------	---------------

[0192]

	增塑的 PVC (RG 180-10) T _g = 15°C	160	N/A	24	200%	500
	LPDE (DOW 525E) T _g = -60°C	120	N/A	17	490%	270
	PVAc T _g = 43°C	--	N/A	34	7%	3000
	PLA4032 T _g = 63°C	167	N/A	60	6%	3500
C4	PLA4032/CitroflexA4/ Ecopromote (90/10/0.2)	168	49.6	30.3	23%	890
C5	PLA4032/CitroflexA4/ Ecopromote (86/14/0.2)	165	36.5	24.9	28%	650
8	PLA4032/PVAc/ CitroflexA4/Ecopromote (70/15/15/0.2)	164	34.2	21.6	86%	390
10	PLA4032/PVAc/ CitroflexA4/Ecopromote (65/20/15/0.2)	162	29.7	27.3	349%	371
11	PLA4032/PVAc/ CitroflexA4/Ecopromote (60/25/15/0.2)	162	30.1	20.6	363%	263
12	PLA4032/PVAc/ CitroflexA4/Ecopromote (50/35/15/0.1)	162	27.0	17.9	369%	203
13	PLA4032/PVAc/TegMer 809/Ecopromote (60/28/12/0.2)	164	31.4	21.9	320%	328
14	PLA4032/PVAc/TegMer 809/Ecopromote (53/35/12/0.2)	163	27.5	18.9	373%	253
16	PLA4032/PVAc/ CitroflexA4 (50/35/15) 熔融压制时的	160	1.7	30.1	472%	241
17	PLA4032/PVAc/ CitroflexA4/Ecopromote (44.8/35/20/0.2)	158	23.4	14.5	450%	153
18	PLA4032/PVAc/ CitroflexA4/Ecopromote (39.8/35/25/0.2)	157	21.6	8.7	390%	101
19	PLA4032/PLA4060/ PVAc/CitroflexA4/ Ecopromote (20/34/35/10/1)	161	14.1	26.3	302%	613

[0193]	20	PLA4032/PLA4060/ PVAc/CitroflexA4/ Ecopromote (15/50/20/14/1)	159	12.1	27.9	364%	485
	21	PLA4032/PLA4060/ PVAc/TegMer804/ Ecopromote (20/34/35/10/1)	161	14.2	25.4	380%	416

[0194] 表3的膜的T_g也通过DSC来测量并且将与表2的组合物相同。根据先前所述的动态力学分析来测试实施例12和16。实施例12的结果在图3中描绘并且实施例16的结果在图4中描绘。

[0195] 先前描述的膜可用于包括本文所述的PLA膜的各种粘合剂涂覆的胶带和片材制品(例如作为背衬)。

[0196] 实施例22 (EX-22)

[0197] 将含有44.8重量%的PLA4032、35重量%的PVAc、20重量%的Citroflex A4以及0.2重量%的Ecopromote的一片实施例17膜在室温下用1密耳厚聚丙烯酯压敏粘合剂覆膜,该聚丙烯酯压敏粘合剂衍生自97重量%的丙烯酸异辛酯和3重量%的丙烯酰胺,并且具有约1,000,000g/mol的重均分子量。随后,测量180度剥离强度(使用180度剥离强度测试方法)为25盎司/英寸(约27N/dm)。在剥离测试过程中,聚丙烯酯粘合剂与基于PLA的背衬附着良好,并且观察到粘合剂从不锈钢板移除干净。

[0198] 以下表4描述了以下实施例中使用的其它组分。

[0199] 表4

	名称	说明	来源
	PVAc	聚乙酸乙烯酯粉末,可以商品名“VINAVID K70”得自	Vinavid (意大利)
[0200]	防粘连树脂	以10重量%至40重量%的装填量提供在Ingeo PLA4032D中的防粘连/防滑剂,其以商品名“SUKANO DC S511”购得	Sukano AG (美国)
	MA	丙烯酸甲酯	美国宾夕法尼亚州费城的阿科玛公司 (Arkema Inc., Philadelphia,

		PA)
MMA	甲基丙烯酸甲酯	日本的璐彩特国际公司 (Lucite International, Japan)
AA	丙烯酸	美国宾夕法尼亚州费城的阿科玛公司 (Arkema Inc., Philadelphia, PA)
IOA	丙烯酸异辛基酯	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
2-OA	丙烯酸 2-辛酯	关于制备, 参见美国专利号 7,385,020 (Anderson 等人), 其以引用的方式并入本文
MAA	甲基丙烯酸	密歇根州米德兰市的陶氏化学公司 (Dow Chemical Company, Midland MI)
IRGACURE 651	光引发剂	汽巴/巴斯夫, 纽约州霍索恩 (Ciba/BASF, Hawthorne, NY)
IRGACURE 1076	光引发剂	汽巴/巴斯夫, 纽约州霍索恩 (Ciba/BASF, Hawthorne, NY)
IOTG	巯基乙酸异辛酯, 链转移剂	汽巴/巴斯夫, 纽约州霍索恩 (Ciba/BASF, Hawthorne, NY)
KF-2001	巯基官能化硅氧烷大分子单体 ($M_w = 1000-15000$)	日本东京的信越化学株式会社 (Shin-Etsu Chemical Co, Tokyo, Japan)
交联剂	具有焦烧阻燃剂的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 丙烯酸酯, 以商品名 "SARET SR519HP" 购得	宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛美国公司 (Sartomer Americas, Exton, PA)
硅藻土树脂	以 10 重量%和 30 重量%之间的装填量在 Ingeo PLA 4032D 中提供的硅藻土。	明尼苏达州明尼阿波利斯的科莱恩公司 (Clariant Corporation, Minneapolis, MN)
白色颜料树脂	二氧化钛母料 (Ingeo PLA 4032D 中的 50 重量%装填量)	明尼苏达州明尼阿波利斯的科莱恩公司 (Clariant Corporation, Minneapolis, MN)

[0202] 实施例23 (EX-23): PLA/PVAc膜的制备

[0203] 使用25mm双螺杆挤出机进行熔融共混和流延膜挤出。将原料进料至挤出机。将PLA4032树脂、ECPROMOTE母料 (PLA4032中的20重量%) 和DCS511以33:1:1的重量比 (PLA4032:ECPROMOTE:DCS511) 干混在一起并以17.51bs/hr (约7.9kg/hr) 的速率进料到挤出机的区1中。使用第二进料器以3.751bs/hr (约1.7kg/hr) 的速率将PVAc粉末进料到挤出机的区1中。以3.751bs/hr (约1.7kg/hr) 的速率将CITROFLEX A4增塑剂进料到挤出机的区3中。在挤出机的区4施加真空 (约1kPa至2kPa)。将聚合物熔体通过狭缝模具挤出以形成厚度为2.5密耳 (约64毫米) 的膜。在与温度为70°F (21°C) 的铸造轮接触时, 该膜淬火, 然后通过温度为210°F至220°F (99°C至104°C) 的一系列温辊) 进行退火以实现结晶。在卷绕到3英寸 (约7.6cm) 直径的芯上以形成卷之前, 将退火的膜冷却至室温附近 (约23°C至25°C)。详细的挤出条件汇总于表5中。

[0204] 表5

膜组合物	PLA4032D/ECOPROMOTE/DCS511/ VINAVIL K70/CITROFLEXA4 (67.6/0.4/2/15/15 重量%)					
膜厚度	2.5 密耳 (约 64 微米)					
总进料速率	25 lb/hr (约 11kg/hr)					
线速度	23 英尺/min (约 7m/min)					
挤出机温度	区 1	区 2	区 3	区 4	区 5	区 6
	250°F (约 121°C)	390°F (约 199°C)	390°F (约 199°C)	350°F (约 177°C)	350°F (约 177°C)	350°F (约 177°C)
颈管温度	350°F (约 177°C)					
模具温度	350°F (约 177°C)					
螺杆速度	200RPM					
铸造轮温度	70°F (21°C)					
退火辊温度	1 号辊	2 号辊	3 号辊	4 号辊	5 号辊	
	210°F (约 99°C)	220°F (约 104°C)	220°F (约 104°C)	220°F (约 104°C)	220°F (约 104°C)	

[0206] 最终组合物包含:

组分	组合物 (重量%)
PLA - INGEO 4032D	69
PVAc - VINAVIL K70	15
CITROFLEX A-4 PLASTICIZER	15
成核剂- ECOPROMOTE	0.4

[0208] 实施例24 (EX-24): 包括具有低粘附性背胶 (“LAB”)、底漆和热熔性粘合剂的层的 PLA/PVAc膜的胶带

[0209] 通过施用底漆、低粘附性背胶 (“LAB”) 涂料和热熔性丙烯酸类粘合剂, 将EX-23的 PLA/PVAc膜制成带卷。在EX-23的PLA/PVAc膜的两侧上使用利用常规方法和设备达到约50 达因/cm²的达因水平的空气电晕处理以改善底漆和LAB的粘结。[0210] 对于释放性质, 使用溶剂基硅氧烷丙烯酸酯低粘附性背胶 (LAB)。LAB由MA/MMA/MAA/KF-2001以60/10/5/25的比率制成。使用与美国公布专利申请号2014/0138025的实施例 (例如, 表2中的LAB-Si-R) 中所述的程序大致相似的程序在甲基乙基酮中进行反应。使用直接凹版辊以约1.2加仑/1000平方米 (约5.4升/1000m²) 的使用率并在150°F (约66°C) 下干燥, 将LAB施用于PLA/PVAc膜背衬。[0211] 使用直接凹版辊以约1.5加仑/1000平方米 (约6.8升/1000m²) 的使用率并且然后在150°F (66°C) 下干燥, 将底漆层 (3M TAPE PRIMER94) 施用于PLA/PVAc膜。

[0212] 将 (使用与美国专利6, 294, 249的实施例1中的描述大致相似的程序制备的, 包含 98.25重量份IOA、1.75重量份AA、0.015重量份IOTG、0.15重量份IRGACURE 651和0.04重量份IRGACURE 1076的) 热熔性丙烯酸类PSA涂覆在PLA膜背衬的底漆侧上。热熔性丙烯酸类粘合剂含有UV稳定剂、抗氧化剂、电子束辅助剂 (焦烧延迟TMPTA)、DOTP增塑剂和增粘树脂以改善掩模胶带的性能。使用双螺杆挤出机共混各组分, 并将热熔性丙烯酸类粘合剂混合物

通过旋转棒模具以9.5格令/24sqi (40g/m²) 的涂布重量涂布到PLA/PVAc膜背衬上。用4.0Mrad剂量的低压电子束照射涂覆的粘合剂以提供实施例24的固化带。

[0213] 然后通过刻痕切割技术将涂覆的PLA/PVAc背衬转化为带卷。

[0214] 拉伸测试

[0215] 使用INSTRON 3365进行实施例24的胶带(在将上述LAB、底漆和粘合剂涂层添加至PLA/PVAc膜之后)上的拉伸测试。初始抓握距离为2英寸(约5.1cm),并且拉伸速度为2英寸/min(约5.1cm/min)。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)、模量和断裂伸长百分比,如由ASTM D882-10的11.3和11.5所描述的。

[0216] 表6.LAB、底漆和粘合剂涂层后PLA胶带背衬的拉伸特性

实施例	拉伸强度 (MPa)	拉伸伸长率	拉伸模量 (MPa)
EX-24	32.8	169%	662

[0218] 180度剥离强度测试方法

[0219] 使用2kg辊将实施例24的PLA/PVAc胶带层合到不锈钢板上。在调节在23°C/50%RH下的CTH(恒定温度和湿度)室中保压时间为10分钟。使用180度剥离模式以12英寸/分钟(约30cm/min)进行剥离强度测量。结果总结为5次测量的平均值。

[0220] 测量PLA/PVAc胶带对不锈钢板的180度剥离强度为11盎司/英寸(约12N/dm)。在剥离测试期间,聚丙烯酸酯粘合剂很好地粘附到PLA/PVAc胶带背衬,并且观察到粘合剂从不锈钢板移除干净。

[0221] PLA/PVAc胶带(1英寸宽;约2.5cm宽)是适形的并且可令人满意地横向弯曲,例如通过手动弯曲成直径为大约6英寸(15cm)或者换句话说曲率半径为3英寸(7.5cm)的圆圈,同时很好地粘附至不锈钢板。

[0222] 实施例25-PLA/PVAc膜的制备

[0223] 使用与EX-23中所述类似的挤出条件制备厚度为大约0.029英寸(0.0737cm)的白色PLA/PVAc膜。该膜的组成列于表7中:

[0224] 表7

组分	组合物(重量%)
PLA - INGEO 4032D	45.6
PVAc - VINAVID K70	30
[0225] CITROFLEX A-4 PLASTICIZER	18
成核剂- ECOPROMOTE	0.4
白色颜料树脂	4
Sukano DC S511	2

[0226] 地板标记胶带的制备

[0227] 将增粘的、交联的、基于苯乙烯-丁二烯橡胶的压敏粘合剂(PSA)溶剂涂布到剥离衬片上,干燥,然后在室温和20磅/平方英寸(138千帕斯卡)的压力下层合到上述先前制备的基于PLA的膜的一侧。所得胶带制品依次具有剥离衬片、大致厚度为0.002英寸(51微米)的基于苯乙烯-丁二烯橡胶的PSA和基于PLA的背衬。

[0228] 位置保持测试

[0229] 将一段磨损的密封混凝土工业地板清扫干净,并用布和异丙醇溶液清洁。将2英寸(5.1厘米)宽乘以18英寸(45.7厘米)长的胶带样品施加到垂直于墙壁的地板上。使用永久的红色标记沿着胶带的纵向边缘标记地板。

[0230] 然后如下进行位置保持测试。将装有50磅(22.7千克)木制托盘的重1040磅(472千克)的电动叉式升降机在地板标记胶带上运行并且在胶带上沿每个方向来回运行25次,该木制托盘用装满1800磅(816.5千克)聚乙烯树脂的纸箱装载。叉式升降机沿着其纵向边缘穿过胶带。在完成总共50次通过后,将托盘降低至地板上,并且一次用叉式升降机沿着其纵向边缘穿过胶带将其推过胶带。这是每周重复一次,持续7周。

[0231] 比较胶带A:宽度为两英寸(5.1厘米)和厚度为约60密耳的可商购获得的工业地板标记胶带。在该胶带上具有聚氯乙烯背衬和基于橡胶的粘合剂。它的位置保持特性已经进行测试。即使经过七周的测试,胶带样品仍然保持其位置。

[0232] 实施例25

[0233] 测试如上所述制备的地板标记胶带的位置保持特性。即使经过七周的测试,发现胶带样品仍然保持其位置。

[0234] 实施例25被认为是比较胶带A的合适替代物。

[0235] 实施例26 (EX-26):PLA/PVAc膜的制备

[0236] 使用25mm双螺杆挤出机进行熔融共混和流延膜挤出。将PLA4032树脂、ECOPROMOTE母料(PLA4032中的20重量%)和SUKANO DC S511防滑/防粘连剂和SUKANO PLA CC S513TiO₂母料干混在一起并进料到挤出机的区1中。使用第二进料器将聚乙酸乙烯酯粉末进料到挤出机的区1中。将CITROFLEX A4增塑剂加入挤出机的区3。将聚合物熔体通过狭缝模具挤出以形成厚度为4密耳(约102微米)的膜。在与温度为70°F(21°C)的铸造轮接触时,该膜立即被淬火,然后通过温度为225°F至230°F(107°C至110°C)的一系列温辊)进行退火以实现结晶。在卷绕到芯上以形成卷之前,将退火的膜冷却至室温附近。详细的挤出条件列于表8中。

[0237] 表8.膜挤出条件

膜组合物	INGEO_4032D/SUKANO_PLA CC_S513 TiO ₂ / ECOPROMOTE_MA/SUKANO_DC_S511/ VINNAPAS_UW_25/CITROFLEX A4 (41/10/2.5/2.5/30/14 重量%)					
膜厚度	4 密耳 (约 102 微米)					
总进料速率	20 lbs/hr (约 9.1kg/hr)					
线速度	11 英尺/min (约 3.4 米/min)					
挤出机温度	区 1	区 2	区 3	区 4	区 5	区 6
	250°F(约 121°C)	390°F(约 199°C)	390°F(约 199°C)	350°F(约 177°C)	350°F(约 177°C)	350°F(约 177 °C)
颈管温度	350°F(约 177°C)					
模具温度	350°F(约 177°C)					
螺杆速度	200RPM					
铸造轮温度	70°F(21°C)					
退火辊温度	1 号辊	2 号辊	3 号辊	4 号辊	5 号辊	
	225°F(约 107°C)	230°F(约 110°C)	230°F(约 110°C)	230°F(约 110°C)	230°F(约 110°C)	

[0239] 实施例27 (EX-27)

[0240] 通过将1) 1620g的2-0A、2) 180g的AA、3) 0.72g (0.04phr) 的IRGACURE 651、和4) 36g的香茅基丙烯酸酯 (CTA, 关于制备参见国际公开W02014172185 (Lipscomb等人, 以引用方式并入本文) 加料至加仑 (3.8升) 广口瓶中来制备压敏粘合剂。将单体的混合物用氮气吹扫10分钟, 然后暴露于低强度紫外线辐射直至可涂覆的预聚物浆料被制备。然后添加额外的2.9g (0.15phr) 的IRGACURE 651。然后将预粘合剂制剂以2密耳 (约50微米) 的厚度涂布到EX-26的PLA/PVAc膜上并且在氮气下通过暴露于366mJ/cm²的UV A光和113mJ/cm²的UVC光超过1分钟来固化。

[0241] 为了测量EX-27的180度剥离强度, 通过用一次丙酮清洗然后三次庚烷清洗并干燥来制备不锈钢 (SS) 板。将胶带样品切成2.54cm宽×20cm长 (1英寸×8英寸)。借助暴露的粘合剂将这些样品粘附到不锈钢板, 长度为12.7cm (5英寸) 与板接触, 并且在2kg橡胶辊的每个方向上两次滚动。允许样品在23°C/50%RH下停留15分钟, 然后使用IMASS剥离测试仪以30.5cm/min (12英寸/分钟) 的速率在180°角度下进行剥离粘附力测试。结果记录为盎司/英寸 (oz/in), 也转换为牛顿/分米 (N/dm)。对于EX-27的结果列于表9中。

[0242] 表9

[0243]	样品	180°剥离强度, 盎司/英寸 (N/dm)
	实施例 27	65.74(71.96)

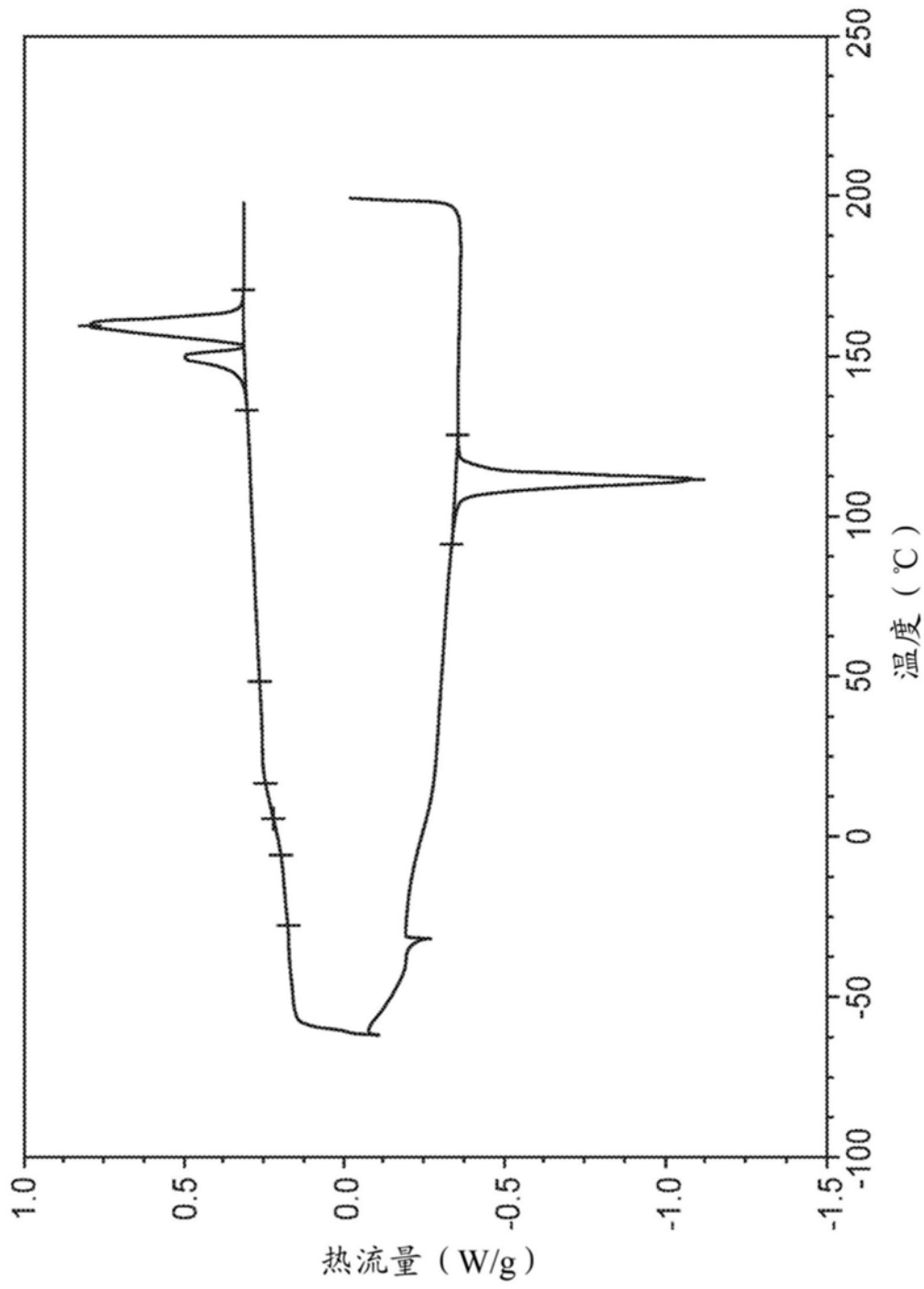


图1

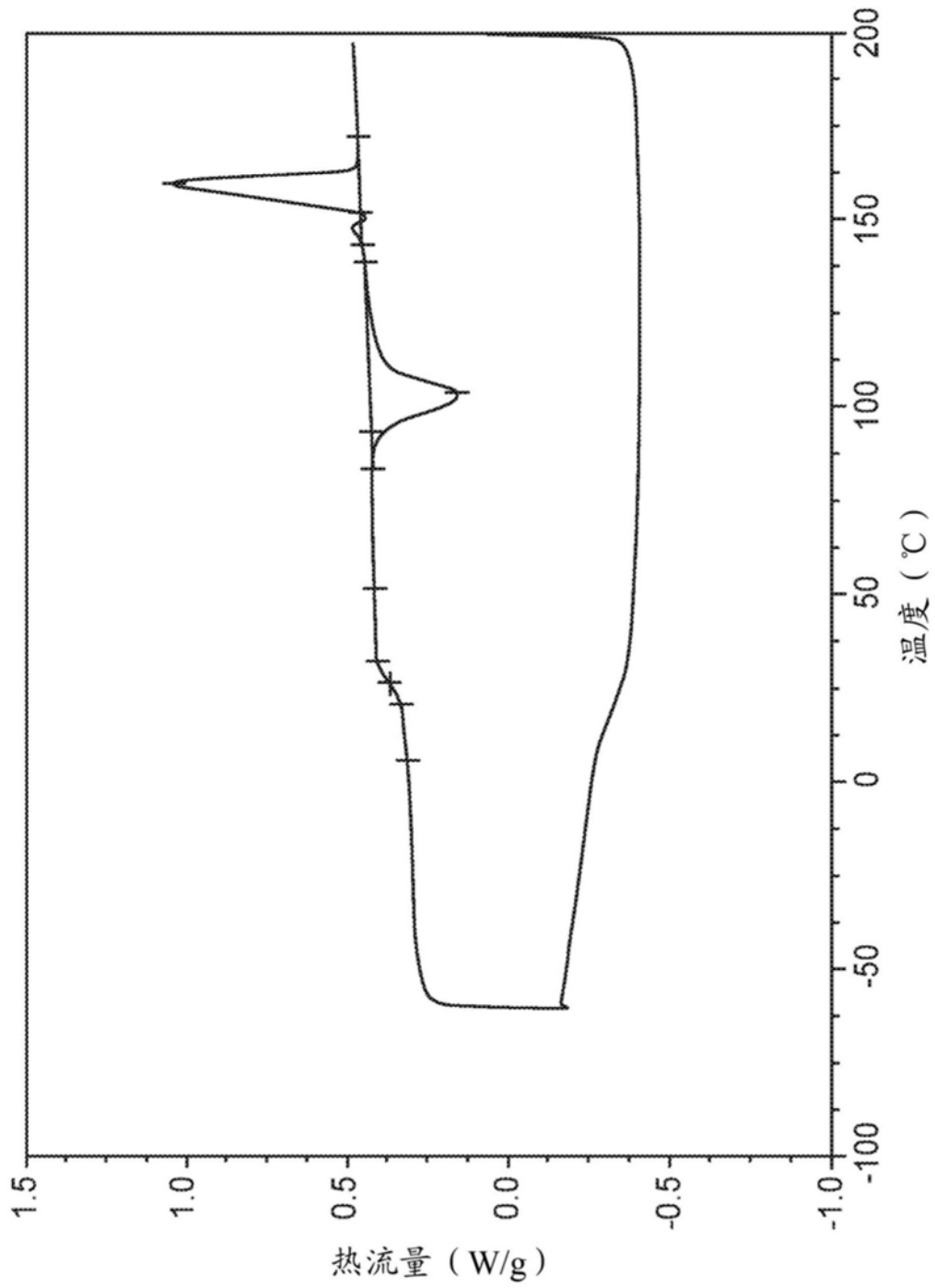


图2

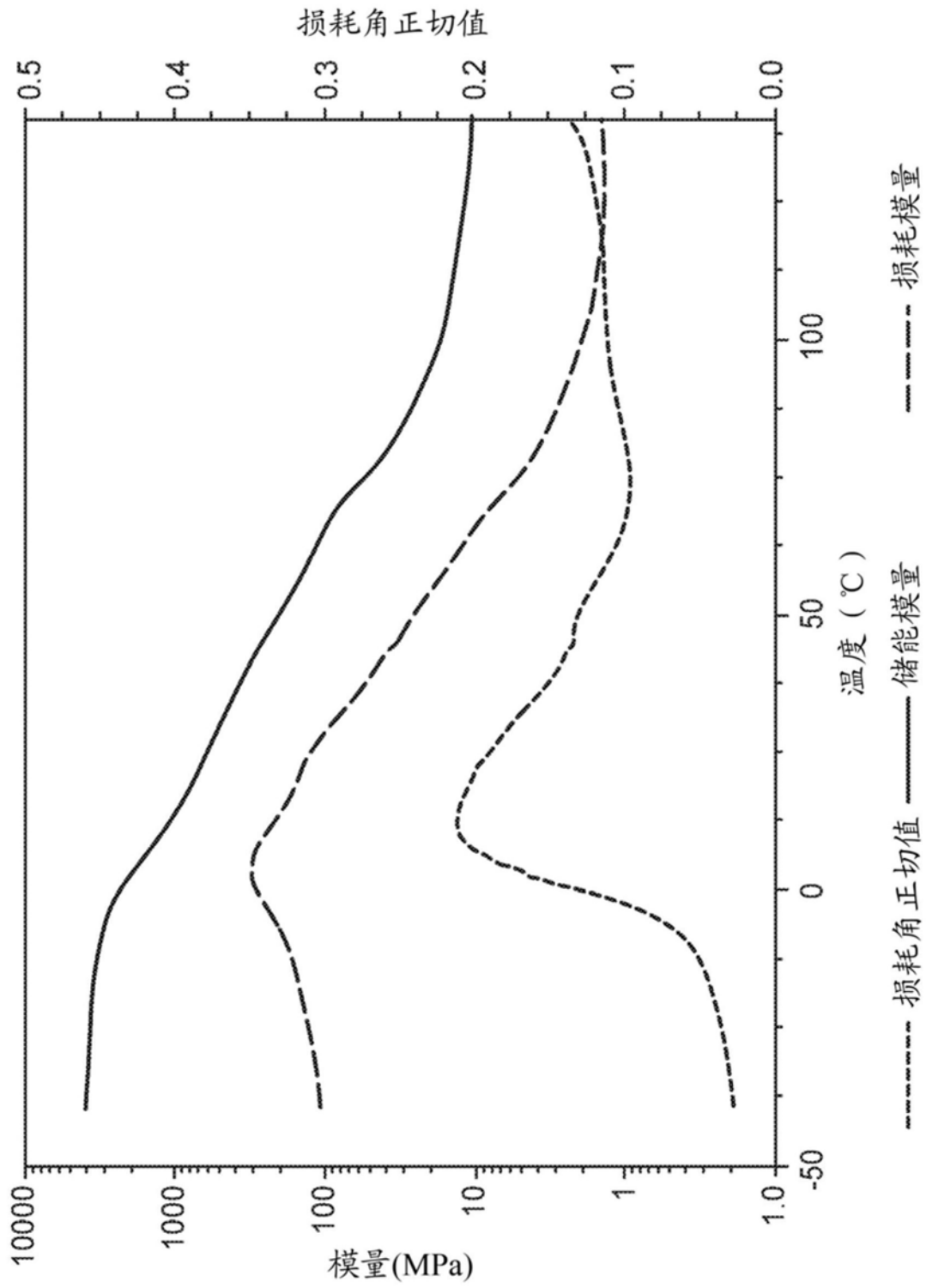


图3

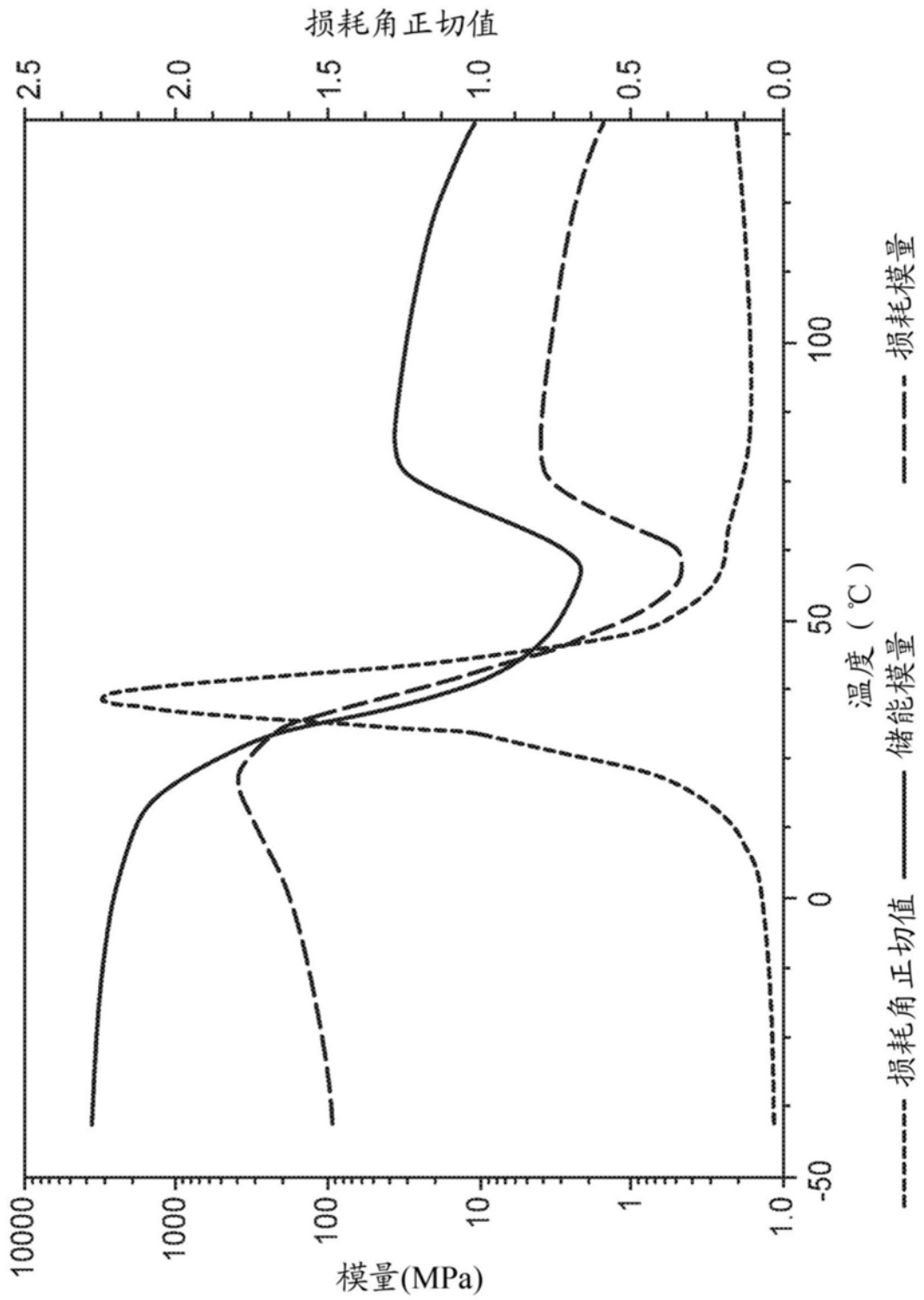


图4