

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6983170号  
(P6983170)

(45) 発行日 令和3年12月17日 (2021. 12. 17)

(24) 登録日 令和3年11月25日 (2021. 11. 25)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 7/25 (2018. 01)  
 C O 9 J 7/24 (2018. 01)  
 C O 9 J 7/38 (2018. 01)  
 C O 9 J 201/00 (2006. 01)  
 C O 8 L 67/04 (2006. 01)

C O 9 J 7/25 Z B P  
 C O 9 J 7/24  
 C O 9 J 7/38  
 C O 9 J 201/00  
 C O 8 L 67/04

請求項の数 10 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-549760 (P2018-549760)  
 (86) (22) 出願日 平成28年12月5日 (2016. 12. 5)  
 (65) 公表番号 特表2019-507827 (P2019-507827A)  
 (43) 公表日 平成31年3月22日 (2019. 3. 22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/064897  
 (87) 国際公開番号 W02017/105887  
 (87) 国際公開日 平成29年6月22日 (2017. 6. 22)  
 審査請求日 令和1年12月3日 (2019. 12. 3)  
 (31) 優先権主張番号 PCT/US2015/065557  
 (32) 優先日 平成27年12月14日 (2015. 12. 14)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 62/295, 275  
 (32) 優先日 平成28年2月15日 (2016. 2. 15)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100110803  
 弁理士 赤澤 太朗  
 (74) 代理人 100135909  
 弁理士 野村 和歌子  
 (74) 代理人 100133042  
 弁理士 佃 誠玄  
 (74) 代理人 100171701  
 弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤層を備えたポリ乳酸ポリマー系フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

物品であって、  
半結晶性ポリ乳酸ポリマー、  
 少なくとも 25 の T g を有するポリビニルアセテートポリマー、及び  
可塑剤、  
を含むフィルムと、  
 前記フィルム上に配置された接着剤の層と、  
 を含む、物品。

【請求項 2】

テープ又はシートである、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

前記接着剤が、感圧接着剤である、請求項 1 又は 2 に記載の物品。

【請求項 4】

前記ポリビニルアセテートポリマーが、75,000 g / モル ~ 750,000 g / モ  
 ルの範囲の分子量を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 5】

前記ポリビニルアセテートポリマーが、20 で 10 重量 % 溶液となるよう酢酸エチル  
 中に溶解される場合に、前記ポリビニルアセテートポリマーは 10 ~ 50 m P a \* s の範  
 囲の粘度を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の物品。

10

20

## 【請求項 6】

前記ポリビニルアセテートポリマーが、ポリ乳酸ポリマー、ポリビニルアセテートポリマー及び可塑剤の総量に基づいて、10～50重量%の範囲の量で存在する、請求項1～5のいずれか一項に記載の物品。

## 【請求項 7】

前記可塑剤が、ポリ乳酸ポリマー、ポリビニルアセテートポリマー及び可塑剤の総量に基づいて、5～35重量%の範囲の量で存在する、請求項1～6のいずれか一項に記載の物品。

## 【請求項 8】

前記フィルムが、核形成剤を、フィルムの総重量に基づいて0.01重量%～1重量%の範囲の量で更に含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の物品。

10

## 【請求項 9】

前記フィルムが、

i) 前記フィルムは、80 で24時間経時劣化させたときに可塑剤の移行を呈さない

、

ii) 前記フィルムは、30 未満のTgを有する、

iii) 前記フィルムは、1回目の加熱走査で10J/gより大きく、かつ40J/g未満の、正味の融解吸熱量  $H_{nm1}$  を有する、

iv) 前記フィルムは、50%～600%の引張伸びを有する、

v) 前記フィルムは、50MPa～750MPaの引張弾性率を有する、

20

vi) 前記フィルムは、動的粘弾性測定により決定される引張貯蔵弾性率が、2 /分の速度で加熱した場合、-40 ～125 の温度範囲で少なくとも10MPaである、

vii) 前記フィルムは、動的粘弾性測定により決定される引張貯蔵弾性率が、2 /分の速度で加熱した場合、25 ～80 の温度範囲で少なくとも5MPaである

という、特性のうちのいずれか1つ又は組み合わせにより更に特徴付けられる、請求項1～8のいずれか一項に記載の物品。

## 【請求項 10】

フロアマーキングテープ又は塗料マス킹グテープである、請求項1～9のいずれか一項に記載の物品。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の概要】

## 【0001】

PLA系フィルムとフィルム上に配置された(例えば感圧)接着剤の層とを含む、テープ又はシートなどの物品が記載される。

## 【0002】

一実施形態では、PLA系フィルムは、半結晶性ポリ乳酸ポリマーと、少なくとも25のガラス転移温度(Tg)を有するポリビニルアセテートポリマーなどの第2のポリマーと、可塑剤とを含む。

## 【0003】

40

いくつかの実施形態では、テープ又はシートは、低接着性バックサイズ又は剥離ライナーを更に含む。物品は、様々な最終用途に好適なものであり得る。一実施形態では、テープは塗料マス킹グテープである。別の実施形態では、テープはフロアマーキングテープである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0004】

【図1】冷却中にシャープな結晶化ピーク発熱を示す、核形成剤を含む組成物の代表的なDSCプロファイルである。

【図2】冷却中に結晶化ピーク発熱を示さなかった、核形成剤を含まない組成物の代表的なDSCプロファイルである。

50

【図 3】実施例 1 2 の動的粘弾性測定結果を示す図である。

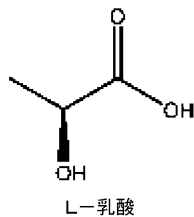
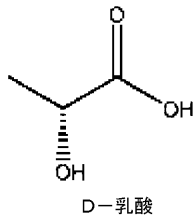
【図 4】実施例 1 6 の動的粘弾性測定結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0005】

本明細書に記載の物品は、ポリ乳酸（「PLA」）ポリマーフィルムを備える。乳酸は、コーンスターチ又は甘蔗糖の細菌発酵によって得られた再生可能材料であり、よって天然の、又は言い換えれば「バイオマス」材料と考えられる。乳酸には、L - 乳酸（（S） - 乳酸としても知られる）及びD - 乳酸（（R） - 乳酸としても知られる）の2種類の光学異性体がある。

【化 1】



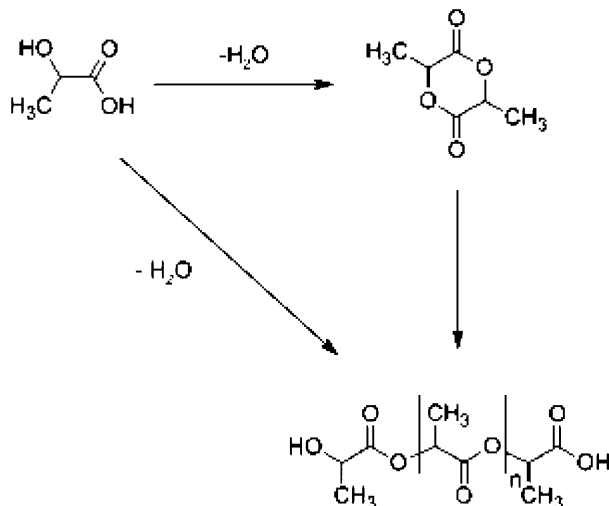
【0006】

乳酸のポリエステル化により、ポリ乳酸ポリマーが生成する。

【0007】

より典型的には、乳酸は、典型的には、以下に示すように、環状ラクチドモノマーに変換され、ラクチドは開環重合する。

【化 2】



【0008】

結果として得られるポリマー材料は、典型的にはポリラクチドポリマーと呼ばれる。

【0009】

結晶化度、ひいては多くの重要な特性は、使用されるL環状ラクチドモノマーに対する、D及び/又はメソ - ラクチドの比によって主に調節される。同様に、乳酸の直接ポリエステル化によって調製されたポリマーでは、結晶化度は、L - 乳酸から誘導された重合単位に対する、D - 乳酸から誘導された重合単位の比によって主に調節される。

【0010】

本明細書に記載の物品のフィルムは、一般に、単独で、又は非晶質 P L A ポリマーと組み合わせて、半結晶性 P L A ポリマーを含む。半結晶性 P L A ポリマー及び非晶質 P L A ポリマーは両方とも、一般に、低濃度の、D - 乳酸から誘導された重合単位（例えば D - ラクチド）とともに、高濃度の、L - 乳酸から誘導された重合単位（例えば L - ラクチド）を含む。

#### 【0011】

半結晶性 P L A ポリマーは、典型的には、少なくとも 90、91、92、93、94、又は 95 wt %（重量%）の、L - 乳酸から誘導された重合単位（例えば L - ラクチド）、及び 10、9、8、7、6、又は 5 重量%以下の、D - 乳酸から誘導された重合単位（例えば D - ラクチド及び / 又はメソ - ラクチド）を含む。更にその他の実施形態では、半結晶性 P L A ポリマーは、少なくとも 96 重量%の、L - 乳酸から誘導された重合単位（例えば L - ラクチド）、及び 4、3、又は 2 重量%未満の、D - 乳酸から誘導された重合単位（例えば D - ラクチド及び / 又はメソ - ラクチド）を含む。同様に、フィルムは、フィルム中の半結晶性 P L A ポリマーの濃度に応じて、更に低濃度の、D - 乳酸から誘導された重合単位（例えば D - ラクチド及び / 又はメソ - ラクチド）を含む。例えば、フィルム組成物が、約 2 重量%の D - ラクチド及び / 又はメソ - ラクチドを有する、半結晶性 P L A を 15 重量%含む場合、フィルム組成物は、約 0.3 重量%の D - ラクチド及び / 又はメソ - ラクチドを含む。フィルムは、一般に、9、8、7、6、5、4、3、2、1.5、1.0、0.5、0.4、0.3、0.2、又は 0.1 重量%以下の、D - 乳酸から誘導された重合単位（例えば D - ラクチド及び / 又はメソ - ラクチド）を含む。半結晶性 P L A の好適な例としては、Natureworks（登録商標）Ingeo（登録商標）4042D 及び 4032D が挙げられる。これらのポリマーは、約 200,000 g / モルの分子量 Mw、約 100,000 g / モルの Mn、及び約 2.0 の多分散度を有すると文献に記載されている。

#### 【0012】

あるいは、半結晶性 P L A ポリマーは、少なくとも 90、91、92、93、94、又は 95 重量%の、D - 乳酸から誘導された重合単位（例えば D - ラクチド）、及び 10、9、8、7、6、又は 5 重量%以下の、L - 乳酸から誘導された重合単位（例えば L - ラクチド及び / 又はメソ - ラクチド）を含む。更にその他の実施形態では、半結晶性 P L A ポリマーは、少なくとも 96 重量%の、D - 乳酸から誘導された重合単位（例えば D - ラクチド）、及び 4、3、又は 2 重量%未満の、L - 乳酸から誘導された重合単位（例えば L - ラクチド及び / 又はメソ - ラクチド）を含む。同様に、フィルムは、フィルム中の半結晶性 P L A ポリマーの濃度に応じて、更に低濃度の、L - 乳酸から誘導された重合単位（例えば L - ラクチド及び / 又はメソ - ラクチド）を含む。例えば、フィルム組成物が、約 2 重量%の L - ラクチド及び / 又はメソ - ラクチドを有する、半結晶性 P L A を 15 重量%含む場合、フィルム組成物は、約 0.3 重量%の、L - ラクチド及び / 又はメソ - ラクチドを含む。フィルムは、一般に、9、8、7、6、5、4、3、2、1.5、1.0、0.5、0.4、0.3、0.2、又は 0.1 重量%以下の、L - 乳酸から誘導された重合単位（例えば L - ラクチド及び / 又はメソ - ラクチド）を含む。このような半結晶性 P L A の例は、「Synterra（登録商標）PDLA」として入手可能である。

#### 【0013】

フィルム組成物は、半結晶性 P L A とブレンドした非晶質 P L A ポリマーを更に含んでもよい。非晶質 P L A は、典型的には、90 重量%以下の、L - 乳酸から誘導された重合単位、及び 10 重量%より多い、D 乳酸から誘導された重合単位（例えば D - 乳酸ラクチド及び / 又はメソ - ラクチド）を含む。いくつかの実施形態では、非晶質 P L A は、少なくとも 80 又は 85 重量%の、L - 乳酸から誘導された重合単位（例えば L - ラクチド）を含む。いくつかの実施形態では、非晶質 P L A は、20 又は 15 重量%以下の、D - 乳酸から誘導された重合単位（例えば D - ラクチド及び / 又はメソ - ラクチド）を含む。好適な非晶質 P L A としては、Natureworks（登録商標）Ingeo（登録商標）4060D グレードが挙げられる。このポリマーは、約 180,000 g / モルの分子

量Mwを有することが文献に記載されている。

【0014】

あるいは、非晶質PLAは、典型的には、90重量%以下の、D-乳酸から誘導された重合単位、及び10重量%より多い、L-乳酸から誘導された重合単位（例えばL-ラクチド及び/又はメソ-ラクチド）を含む。いくつかの実施形態では、非晶質PLAは、少なくとも80又は85重量%の、D-乳酸から誘導された重合単位（例えばD-ラクチド）を含む。いくつかの実施形態では、非晶質PLAは、20又は15重量%以下の、L-乳酸から誘導された重合単位（例えばL-ラクチド及び/又はメソ-ラクチド）を含む。

【0015】

PLAポリマーは、好ましくは、210、質量2.16kgで、25、20、15、又は10g/分以下のメルトフローレート（ASTM D1238に従って測定される。）を有する「フィルムグレード」ポリマーである。いくつかの実施形態では、PLAポリマーは、210で10又は9g/分未満のメルトフローレートを有する。メルトフローレートは、PLAポリマーの分子量に関連している。PLAポリマーは、典型的には、ポリスチレン標準物質を用いてゲル浸透クロマトグラフィによって決定される、少なくとも50,000g/mol、75,000g/mol、100,000g/mol、125,000g/mol、150,000g/molの重量平均分子量（Mw）を有する。いくつかの実施形態では、分子量（Mw）は、400,000g/mol、350,000g/mol又は300,000g/mol以下である。

【0016】

PLAポリマーは、典型的には、約25~150MPaの範囲の引張強度、約1000~7500MPaの範囲の引張弾性率、及び少なくとも3、4、又は5から約10又は15%までの範囲の引張伸びを有する。いくつかの実施形態では、PLAポリマーの破断点引張強度は少なくとも30、35、40、45又は50MPaである。いくつかの実施形態では、PLAポリマーの引張強度は125、100又は75MPa以下である。いくつかの実施形態では、PLAポリマーの引張弾性率は少なくとも1500、2000、2500又は3000MPaである。いくつかの実施形態では、PLAポリマーの引張弾性率は7000、6500、6000、5500、5000、又は4000MPa以下である。このような引張及び伸び特性は、ASTM D882によって決定することができ、典型的には、このようなPLAポリマーの製造業者又は供給業者から報告されている。

【0017】

PLAポリマーは一般に、以下の実施例に記載されている通り示差走査熱量測定（DSC）により決定することができる、約50~65の範囲のガラス転移温度Tgを有する。いくつかの実施形態では、Tgは少なくとも51、52、53、54又は55である。

【0018】

半結晶性PLAポリマーは、典型的には、140~175、180、185又は190の範囲の（例えばピーク）融点を有する。いくつかの実施形態では、（例えばピーク）融点は少なくとも145、150又は155である。PLAポリマーは、典型的には、半結晶性PLAを、単独で、又は非晶質PLAポリマーと組み合わせて含み、180、190、200、210、220又は230の温度で熔融加工することができる。

【0019】

一実施形態では、PLAポリマーは結晶化してステレオコンプレックスを形成することができる（Macromolecules, 1987, 20(4), pp 904~906）。PLAステレオコンプレックスは、PLL A（主としてL-乳酸又はL-ラクチド単位から重合したPLAホモポリマー）を、PDL A（主としてD-乳酸又はD-ラクチド単位から重合したPLAホモポリマー）とブレンドすると形成される。PLAのステレオコンプレックス結晶は、この結晶の融点が210~250の範囲であるため興味深い。ステレオコンプレックスPLA結晶の融解温度が高くなると、PLA系材料の熱安定性

10

20

30

40

50

が高向上する。P L Aステレオコンプレックス結晶により、P L Aホモポリマーの結晶体が有効に核生成することも知られている ( P o l y m e r , V o l u m e 47 , I s s u e 15 , 12 J u l y 2006 , P a g e 5430 )。この核生成効果は、P L A系材料の全体の結晶化度を増加させ、ひいては材料の熱安定性が向上する。

#### 【 0 0 2 0 】

フィルム組成物は、典型的には、半結晶性P L Aポリマー又は半結晶性P L Aと、非晶質P L Aとのブレンドを、P L Aポリマー、第2の(例えばポリビニルアセテート)ポリマー、及び可塑剤の総重量に基づいて、少なくとも40、45又は50重量%の量で含む。P L Aポリマーの総量は、典型的には、P L Aポリマー、第2の(例えばポリビニルアセテート)ポリマー、及び可塑剤の総重量の、90、85、80、75、又は70重量%以下である。

10

#### 【 0 0 2 1 】

フィルム組成物が半結晶性P L Aと非晶質P L Aとのブレンドを含む場合、半結晶性P L Aの量は、典型的には、P L Aポリマー、第2の(例えばポリビニルアセテート)ポリマー、及び可塑剤の総重量に基づいて、少なくとも5、10、15又は20重量%である。いくつかの実施形態では、非晶質P L Aポリマーの量は、P L Aポリマー、第2の(例えばポリビニルアセテート)ポリマー、及び可塑剤の総重量に基づいて、10、15、25又は30重量%から、50、55又は60重量%以下の範囲である。非晶質P L Aポリマーの量は、結晶性ポリマーの量より多くもよい。

20

#### 【 0 0 2 2 】

フィルム組成物は、ポリビニルアセテートポリマーなどの第2のポリマーを更に含む。第2のポリマーは、可塑剤の濃度(下記の実施例に記載の試験方法によって決定される)を可塑剤の移行 ( p l a s t i c i z e r m i g r a t i o n ) なしで増加させることができるように、P L Aと可塑剤との相溶性を改善できる。

#### 【 0 0 2 3 】

第2の(例えばポリビニルアセテート)ポリマーは、少なくとも25、30、35又は40のTgを有する。第2の(例えばポリビニルアセテート)ポリマーのTgは、典型的には80、75、70、65、60、55、50又は45以下である。

#### 【 0 0 2 4 】

第2の(例えばポリビニルアセテート)ポリマーは、典型的には、少なくとも50,000g/mol、75,000g/mol、100,000g/mol、125,000g/mol、150,000g/mol、175,000g/mol、200,000g/mol、225,000g/mol又は250,000g/molの、重量又は数平均分子量(ポリスチレン標準物質を用いたサイズ排除クロマトグラフィにより決定される)を有する。いくつかの実施形態では、分子量(Mw)は、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又は300,000g/mol以下である。いくつかの実施形態では、第2の(例えばポリビニルアセテート)ポリマーの分子量は、P L Aポリマーの分子量より高い。一実施形態では、第2の(例えばポリビニルアセテート)ポリマーは、10~50又は100mPa・sの範囲の、20での10重量%のエチルアセテート溶液中での粘度を有するものとして特徴付けることができる。別の実施形態では、第2の(例えばポリビニル)アセテートポリマーは、5~20mPa・sの範囲の、20での5重量%のエチルアセテート溶液中での粘度を有するものとして特徴付けることができる。

30

40

#### 【 0 0 2 5 】

いくつかの有利な実施形態では、第2のポリマーはポリビニルアセテートポリマーである。ポリビニルアセテートポリマーは、典型的にはホモポリマーである。しかし、ポリビニルアセテートポリマーのTgが前述の範囲内であるという条件で、ポリマーは、比較的低濃度の、他のコモノマーから誘導された繰返し単位を含んでもよい。他のコモノマーとしては、例えば、アクリル酸及びメチルアクリレートなどのアクリルモノマー、ビニル

50

クロライド及びビニルピロリドンなどのビニルモノマー、並びにエチレンなどの $C_2 \sim C_8$ アルキレンモノマーが挙げられる。ポリビニルアセテートポリマーの、他のモノマーから誘導された繰り返し単位の総濃度は、典型的には、10、9、8、7、6、又は5重量%以下である。いくつかの実施形態では、ポリビニルアセテートポリマーの、他のモノマーから誘導された繰り返し単位の総濃度は、典型的には、4、3、2、1又は0.5重量%以下である。ポリビニルアセテートポリマーは、典型的には、低レベルに加水分解されている。ビニルアルコール単位に加水分解されたポリビニルアセテートポリマーの重合単位は、一般に、ポリビニルアセテートポリマーの、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1又は0.5モル%以下である。

#### 【0026】

ポリビニルアセテートポリマーは、商品名VINNAPAS（登録商標）（Wacker）、及び商品名VINAVIL（Vinavil Americas Corporation（West Chicago, IL））、をはじめとして、様々な供給元から市販されている。PLAと組み合わせる前、このようなポリビニルアセテートポリマーは、（例えば白色の）固体粉末又は無色のビーズ形態であることが多い。いくつかの実施形態では、ポリビニルアセテートポリマー（PLAポリマーと組み合わせる前は例えば粉末）は水再分散性ではない。

#### 【0027】

単一の第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマー又は2種以上の第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーの組み合わせを利用することができる。

#### 【0028】

本明細書に記載のフィルム組成物中に存在する第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーの総量は、PLAポリマー、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマー、及び可塑剤の総重量に基づいて、少なくとも約10重量%であり、かつ典型的には約50、45、又は40重量%以下である。いくつかの実施形態では、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーの濃度は、少なくとも15又は20重量%の量で存在する。

#### 【0029】

いくつかの実施形態では、フィルム組成物は、30、29、28、27、26、25、24、23、22、21、又は20未満のTgを有し、80で24時間経時劣化させた（実施例に記載されている試験方法に従って）場合に可塑剤の移行を呈さない。この特性は、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーが含まれることに起因する。

#### 【0030】

フィルム組成物は、可塑剤を更に含む。フィルム組成物中の可塑剤の総量は、典型的には、PLAポリマー、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマー、及び可塑剤の総重量に基づいて、約5重量%～約35、40、45又は50重量%の範囲である。いくつかの実施形態では、可塑剤の濃度は、フィルム組成物の少なくとも6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15重量%である。

#### 【0031】

PLAを可塑化可能な様々な可塑剤が、当該技術分野において記載されている。可塑剤は一般に25で液体であり、典型的には、約200g/mol～10,000g/molの範囲の分子量を有する。いくつかの実施形態では、可塑剤の分子量は5,000g/mol以下である。他の実施形態では、可塑剤の分子量は、4,000、3,000、2,000又は1,000g/mol以下である。可塑剤の様々な組み合わせを利用することができる。

#### 【0032】

可塑剤は、好ましくは、1つ以上のアルキルエステル基若しくは脂肪族エステル基又はエーテル基を含む。典型的には、多官能性エステル及び/又はエーテルが好ましい。これらとしては、アルキルリン酸エステル、ジアルキルエーテルジエステル、トリカルボン酸エステル、エポキシ化油及びエステル、ポリエステル、ポリグリコールジエステル、アルキルアルキルエーテルジエステル、脂肪族ジエステル、アルキルエーテルモノエステル、

10

20

30

40

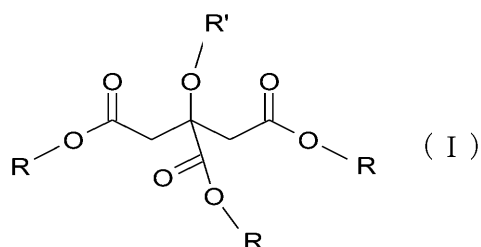
50

クエン酸エステル、ジカルボン酸エステル、植物油及びそれらの誘導体、並びにグリセリンのエステルが挙げられる。このような可塑剤には一般に、芳香族基及びハロゲン原子がなく、生分解性であることが予期される。このような可塑剤は、通常、 $C_2 \sim C_{10}$ の炭素鎖長を有する、直鎖又は分枝アルキル末端基を更に含む。

#### 【0033】

一実施形態では、可塑剤は、以下の式(I)

#### 【化3】



10

[式中、

Rは独立して、同じであっても又は異なってもよいアルキル基であり、

R'はH又は( $C_1 \sim C_{10}$ )アシル基である。]で表されるバイオ系クエン酸系可塑剤である。

#### 【0034】

Rは、典型的には、独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ の炭素鎖長を有する直鎖又は分枝アルキル基である。いくつかの実施形態では、Rは $C_2 \sim C_8$ 又は $C_2 \sim C_4$ 直鎖アルキル基である。いくつかの実施形態では、R'はアセチルである。他の実施形態では、少なくとも1つのRは、 $C_5$ 以上の炭素鎖長を有する分枝アルキル基である。いくつかの実施形態では、分枝アルキル基は8以下の炭素鎖長を有する。

20

#### 【0035】

代表的なクエン酸系可塑剤としては、例えば、トリエチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、トリブチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート、トリヘキシルシトレート、アセチルトリヘキシルシトレート、トリオクチルシトレート、アセチルトリオクチルシトレート、ブチルトリヘキシルシトレート、アセチルトリス-3-メチルブチルシトレート、アセチルトリス-2-メチルブチルシトレート、アセチルトリス-2-エチルヘキシルシトレート、及びアセチルトリス-2-オクチルシトレートが挙げられる。他の代表的なクエン酸系可塑剤は、Vertellus Specialties, Incorporated (Indianapolis, IN) から商品名CITROFLEX A-4 PLASTICIZERで入手可能なアセチルトリ-n-ブチルシトレートである。

30

#### 【0036】

別の実施形態では、可塑剤は、ポリエチレングリコール骨格及びエステルアルキル末端基を含む。ポリエチレングリコール部分の分子量は、典型的には少なくとも100、150又は200g/mol、かつ1,000g/mol以下である。いくつかの実施形態では、ポリエチレングリコール部分は、900、800、700、又は600g/mol以下の分子量を有する。例としては、Hallstar (Chicago, IL) から商品名「TegMeR (登録商標) 809」で入手可能なポリエチレングリコール(400)ジ-エチルヘキサノエート、及びHallstar (Chicago, IL) から商品名「TegMeR (登録商標) 804」で入手可能なテトラエチレングリコールジ-エチルヘキサノエートが挙げられる。

40

#### 【0037】

別の実施形態では、可塑剤は、Eastman (Kingsport, TN) からAdmex (登録商標) 6995として市販されているものなど、ポリマーアジペート(すなわち、アジピン酸から誘導されたポリエステル)として特徴付けることができる。

50



## 【 0 0 3 8 】

別の実施形態では、可塑剤は、米国特許第 8 , 1 5 8 , 7 3 1 号に記載されているものなど、置換又は非置換の脂肪族ポリエステルであり、本明細書に参照により組み込まれる。

## 【 0 0 3 9 】

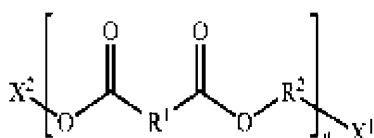
いくつかの実施形態では、脂肪族ポリエステル可塑剤は、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、及び / 又はセバシン酸から誘導し得る繰り返し単位を含む。いくつかの実施形態では、本明細書に開示されるポリマーブレンドのポリエステルは、1 , 3 - プロパンジオール及び / 又は 1 , 2 - プロパンジオールから誘導し得る繰り返し単位を含む。いくつかの実施形態では、本明細書に開示されるポリマーブレンドのポリエステルは、1 - オクタノール、1 - デカノール、及び / 又はそれらの混合物から誘導し得る 1 つ又は 2 つの停止剤単位を含む。いくつかの実施形態では、本明細書に開示されるポリマーブレンドのポリエステルは、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、及び / 又はセバシン酸から誘導し得る繰り返し単位と、1 , 3 - プロパンジオール及び / 又は 1 , 2 - プロパンジオールから誘導し得る繰り返し単位と、1 - オクタノール、1 - デカノール、及び / 又はそれらの混合物から誘導し得る 1 つ又は 2 つの停止単位とを含む。

10

## 【 0 0 4 0 】

いくつかの実施形態では、脂肪族ポリエステル可塑剤は、以下の式

## 【 化 4 】



20

[ 式中、n は 1 ~ 1 0 0 0 であり R<sup>1</sup> は、共有結合及び 1 ~ 1 8 個の炭素原子を有する置換又は非置換の脂肪族炭化水素基からなる群から選択され、R<sup>2</sup> は 1 ~ 2 0 個の炭素原子を有する置換又は非置換の脂肪族炭化水素基であり、X<sup>1</sup> は、- OH、- O<sub>2</sub>C - R<sup>1</sup> - CO<sub>2</sub>H 及び - O<sub>2</sub>C - R<sup>1</sup> - CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup> からなる群から選択され、X<sup>2</sup> は、- H、- R<sup>2</sup> - OH、及び R<sup>3</sup> からなる群から選択され、R<sup>3</sup> は 1 ~ 2 0 個の炭素原子を有する置換又は非置換の脂肪族炭化水素基である。 ] を有する。いくつかの実施形態では、ポリエステルは上記式を有し、ただし、X<sup>1</sup> が - OH 又は - O<sub>2</sub>C - R<sup>1</sup> - CO<sub>2</sub>H である場合、X<sup>2</sup> は R<sup>3</sup> である。

30

## 【 0 0 4 1 】

繰り返し単位の数 n は、脂肪族ポリエステル可塑剤が前述の分子量を有するように選択される。

## 【 0 0 4 2 】

いくつかの実施形態では、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び / 又は R<sup>3</sup> はアルキル基である。R<sup>1</sup> アルキル基は、例えば、1 ~ 1 8 個の炭素原子、1 ~ 1 0 個の炭素原子、1 ~ 8 個の炭素原子、2 ~ 7 個の炭素原子、2 ~ 6 個の炭素原子、2 ~ 5 個の炭素原子、2 ~ 4 個の炭素原子、及び / 又は 3 個の炭素原子を有し得る。例えば、R<sup>1</sup> は、- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -、- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> -、- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> - 及び - (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> - からなる群から選択することができる。R<sup>2</sup> アルキル基は、例えば、1 ~ 2 0 個の炭素原子、1 ~ 1 0 個の炭素原子、1 ~ 8 個の炭素原子、2 ~ 7 個の炭素原子、2 ~ 6 個の炭素原子、2 ~ 5 個の炭素原子、2 ~ 4 個の炭素原子、及び / 又は 3 個の炭素原子を有し得る。例えば、R<sup>2</sup> は、- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> -、- CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>) - 及び - CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> - からなる群から選択することができる。R<sup>3</sup> アルキル基は、例えば、1 ~ 2 0 個の炭素原子、1 ~ 1 8 個の炭素原子、2 ~ 1 6 個の炭素原子、3 ~ 1 4 個の炭素原子、4 ~ 1 2 個の炭素原子、6 ~ 1 2 個の炭素原子、8 ~ 1 2 個の炭素原子、及び / 又は 8 ~ 1 0 個の炭素原子を有し得る。例えば、R<sup>3</sup> はまた、- (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub> 及び - (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub> を含む混合であってもよい。

40

50

## 【 0 0 4 3 】

いくつかの実施形態では、 $R^1$  は、1 ~ 10 個の炭素を有するアルキル基であり、 $R^2$  は1 ~ 10 個の炭素を有するアルキル基であり、 $R^3$  は1 ~ 20 個の炭素を有するアルキル基である。他の実施形態では、 $R^1$  は、2 ~ 6 個の炭素を有するアルキル基であり、 $R^2$  は2 ~ 6 個の炭素を有するアルキル基であり、 $R^3$  は8 ~ 12 個の炭素を有するアルキル基である。更に他の実施形態では、 $R^1$  は、2 ~ 4 個の炭素を有するアルキル基であり、 $R^2$  は2 ~ 3 個の炭素を有するアルキル基であり、 $R^3$  は8 ~ 10 個の炭素を有するアルキル基である。なおも他の実施形態では、 $R^1$  は、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$  及び  $-(CH_2)_8-$  からなる群から選択され、 $R^2$  は、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$  及び  $-CH(CH_3)CH_2-$  からなる群から選択され、 $R^3$  は、 $-(CH_2)_7CH_3$  及び  $-(CH_2)_9CH_3$  を含む混合である。

10

## 【 0 0 4 4 】

脂肪族ポリエステル可塑剤は、約0 ~ 約20、又はそれ以上の酸価を有し得る。ポリエステルの酸価は、ポリエステルサンプル1 g 中の遊離酸を中和するのに必要な水酸化カリウムのミリグラム数を測定する、既知の方法によって決定することができる。

## 【 0 0 4 5 】

酸価が低い可塑剤は、典型的には、フィルムの貯蔵寿命安定性及び / 又は耐久性のために好ましい。いくつかの実施形態では、可塑剤の酸価は、10、9、8、7、6、5、4、3、2 又は1 以下であることが好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

20

脂肪族ポリエステル可塑剤は、約0 ~ 約110、例えば、約1 ~ 約40、約10 ~ 約30、約15 ~ 約25、約30 ~ 約110、約40 ~ 約110、約50 ~ 約110、及び / 又は約60 ~ 約90 の水酸基価を有し得る。ポリエステルはまた、約110 より高い水酸基価を有し得る。ポリエステルの水酸基価は、ASTM 試験方法 D 4 2 7 4 に記載されている方法などの、水酸基を測定する既知の方法により決定できる。

## 【 0 0 4 7 】

1 つの代表的な脂肪族ポリエステル可塑剤は、Hallstar (Chicago, IL) から商品名 HALL GREEN R - 8010 (登録商標) として入手可能である。

## 【 0 0 4 8 】

いくつかの実施形態では、可塑剤コンパウンドは、典型的には、水酸基をほとんど又は全く有さない。いくつかの実施形態では、可塑剤コンパウンドの総重量に対する水酸基の重量% パーセントは10、9、6、7、6、5、4、3、2、1 重量% 以下である。いくつかの実施形態では、可塑剤コンパウンドは水酸基を含有しない。よってこの実施形態では、可塑剤はグリセロールでも水でもない。

30

## 【 0 0 4 9 】

結晶化速度を加速するために、核形成剤もまたPLA フィルム組成物中に存在してよい。好適な核形成剤としては、例えば無機鉱物、有機化合物、有機酸及びイミドの塩、PLA の加工温度より高い融点を有する微細化結晶性ポリマー、並びに前述のものの2 つ以上の組み合わせが挙げられる。好適な核形成剤は、典型的には、少なくとも25 nm、又は少なくとも0.1 ミクロンの平均粒径を有する。2 種以上の異なる核形成剤の組み合わせを使用してよい。

40

## 【 0 0 5 0 】

有用な核形成剤の例としては、例えば、タルク (含水ケイ酸マグネシウム -  $H_2Mg_3(SiO_3)_4$  又は  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ )、シリカ ( $SiO_2$ )、チタニア ( $TiO_2$ )、アルミナ ( $Al_2O_3$ )、酸化亜鉛、サッカリンナトリウム塩、ケイ酸カルシウム、安息香酸ナトリウム、チタン酸カルシウム、芳香族スルホン酸塩誘導体、窒化ホウ素、銅フタロシアニン、フタロシアニン、サッカリンナトリウム塩、アイソタクチックポリプロピレン、ポリブチレンテレフタレートなどが挙げられる。

## 【 0 0 5 1 】

有機核形成剤が存在する場合、核形成剤は、典型的には、フィルム組成物の総重量に基

50

づいて、少なくとも約 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.1、0.15 又は 0.2 重量%から、約 1、2、3、4 又は 5 重量%以下の範囲の濃度である。核形成剤が、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛及びタルクなどの無機酸化物充填剤である場合、濃度はより高くてもよい。

#### 【0052】

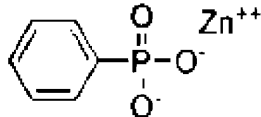
一実施形態では、核形成剤は、フェニルホスホン酸亜鉛、フェニルホスホン酸マグネシウム、4-tert-ブチルフェニルホスホン酸二ナトリウム、及びジフェニルホスフィン酸ナトリウムなどのリン含有芳香族有機酸の塩として特徴付けることができる。

#### 【0053】

1つの有利な核形成剤は、以下の化学式

10

#### 【化5】



を有するフェニルホスホン酸亜鉛であり、日産化学工業から商品名「Ecopromote」で入手可能である。

#### 【0054】

いくつかの実施形態では、無機充填剤を使用して、保管及び輸送中にフィルムの層又はロールがブロッキング又はスティッキングするのを防ぐことができる。無機充填剤としては、表面改質されているか、又はされていないかのいずれかの、粘土及び鉱物が挙げられる。例としては、タルク、ケイソウ土、シリカ、マイカ（雲母）、カオリン、二酸化チタン、パーライト、及びウォラストナイトが挙げられる。

20

#### 【0055】

有機バイオマテリアル充填剤としては、改質されているか、又はされていないかのいずれかの、様々な林産物及び農産物が挙げられる。例としては、セルロース、コムギ、デンプン、変性デンプン、キチン、キトサン、ケラチン、農産物から誘導されたセルロース系材料、グルテン、穀粉及びグアーガムが挙げられる。「穀粉」という用語は、一般に、1種の同じ植物資源に由来するタンパク質含有画分及びデンプン含有画分を有するフィルム組成物に関し、タンパク質含有画分及びデンプン含有画分は互いに分離されてない。穀粉中に存在する典型的なタンパク質は、グロブリン、アルブミン、グルテニン、セカリン、プロラミン、グルテリンである。典型的な実施形態では、フィルム組成物は、穀粉などの有機バイオマテリアル充填剤をほとんど又は全く含まない。よって、有機バイオマテリアル充填剤（例えば、穀粉）の濃度は、典型的には、全フィルム組成物の10、9、8、7、6、5、4、3、2、又は1重量%未満である。

30

#### 【0056】

いくつかの実施形態では、フィルムは、脂肪酸誘導体などのブロッキング防止剤を含む。1つの好適なブロッキング防止剤は、Sukano Polymers Corporation (Duncan, SC) から商品名SUKANO DCS 511で入手可能なものなど、PLAポリマー、5~10重量%の脂肪酸誘導体及び20~40重量%のシリカの混合物である。

40

#### 【0057】

フィルムは、1種以上の従来の添加剤を任意に含有してもよい。添加剤としては、例えば、抗酸化剤、安定剤、紫外線吸収剤、潤滑剤、加工助剤、静電気防止剤、着色剤、耐衝撃助剤、充填剤（例えばケイソウ土）、艶消し剤、難燃剤（例えばホウ酸亜鉛）、顔料（例えば二酸化チタン）などが挙げられる。充填剤又は顔料のいくつかの例としては、酸化亜鉛、二酸化チタンなどの無機酸化物、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、金属粉末、雲母、黒鉛、タルク、セラミック微小球、ガラス又はポリマービーズ又は気泡、繊維、デンプンなどが挙げられる。

50

## 【0058】

存在する場合、添加剤の量は、少なくとも0.1、0.2、0.3、0.4又は0.5重量%であり得る。いくつかの実施形態では、添加剤の量は、全フィルム組成物の25、20、15、10又は5重量%以下である。他の実施形態では、添加剤の濃度は、全フィルム組成物の40、45、50、55又は約65重量%以下の範囲であり得る。

## 【0059】

フィルムがモノリシックフィルムである場合、フィルムの厚さは、典型的には、少なくとも10、15、20、又は25ミクロン(1mil)~500ミクロン(20mil)厚である。いくつかの実施形態では、フィルムの厚さは2500、2000、1500、1000、800、400、300、200、150又は50ミクロン以下である。フィルムは、特に50milより厚い厚さでは、枚葉の形態であってもよい。(例えばより薄い)フィルムは、ロール品の形態であってもよい。

10

## 【0060】

フィルムが多層フィルムのフィルム層である場合、多層フィルムは、典型的には前述の通りの厚さを有する。しかし、フィルム層の厚さは、10ミクロン未満であってもよい。一実施形態では、本明細書に記載のフィルム組成物を含むフィルム層は外層であり、すなわち換言すればスキン層である。スキン層の上に第2のフィルム層が配置される。第2のフィルム層は、典型的にはスキン層と異なる組成を有する。

## 【0061】

本明細書に記載のフィルム組成物を調製する際、PLA、PVAcなどの第2のポリマー、可塑剤、核形成剤などは加熱され(例えば、180~250)、当業者に既知の任意の好適な手段を使用して十分に混合される。例えば、フィルム組成物は、(例えば、Brabender)混合機、押出成形機、混練機などを使用して混合してもよい。

20

## 【0062】

混合の後、フィルム組成物は、プロセスの規模及び利用可能な設備を考慮に入れて、既知のフィルム形成技術を使用して(例えばキャスト)フィルムに形成してもよい。いくつかの実施形態では、PLA系フィルム組成物をプレス機に送り、次に圧縮し固化して枚葉のPLAフィルムを形成する。他の実施形態では、PLA系フィルム組成物は、ダイを通して、好適な冷却温度に維持されたキャストイングロール上に押し出して、連続長のPLA系フィルムを形成することができる。いくつかの実施形態では、フィルム押出中、キャストイングロール温度を好ましくは80~120に維持して、キャストイングロール上でPLAフィルムの結晶体を得る。

30

## 【0063】

PLA系フィルムはアニールすることができる。アニール条件は、120°Fで約12時間から、約200°Fで約20分間までの範囲で変更することができる。いくつかの実施形態では、フィルムの貯蔵及び/又は輸送環境が十分なアニールを提供する。

## 【0064】

本明細書に記載のPLA系フィルムは、様々な製品において使用することができる。いくつかの実施形態では、PLAフィルムは、ポリビニルクロライド(PVC)フィルムと同様の、又は更に良好な特性を有し、よってPVCフィルムの代わりに使用することができる。したがって、本明細書に記載のフィルム及び物品は、ポリビニルクロライド(PVC)フィルムもフタレート系可塑剤も含まなくてよい。

40

## 【0065】

フィルム及びフィルム組成物は、実施例に記載の試験方法により決定される様々な特性を有することができる。

## 【0066】

フィルムは、概ね、約-20、-15又は-10~40、すなわち、PLAポリマー及び第2の(例えばポリビニルアセテート)ポリマーの両方のTg未満のガラス転移温度を有する。いくつかの実施形態では、フィルムは、少なくとも-5、-4、-3、-2、-1又は0のガラス転移温度を有する。いくつかの実施形態では、フィルムは、

50

35 又は30 又は25 未満のガラス転移温度を有する。いくつかの実施形態では、フィルムは、20 、19 又は18 未満のガラス転移温度を有する。

【0067】

フィルムは、典型的には、少なくとも約150 又は155 から約165 、170 、175 又は180 までの範囲の融解温度 $T_{m1}$ 又は $T_{m2}$ を有する。更に、フィルム組成物は、100 ~120 の範囲の結晶化ピーク温度 $T_c$ を有してもよい。

【0068】

正味の融解吸熱量は、融解吸熱エネルギーから結晶化発熱エネルギーを減じたものである（後述の実施例において更に詳細に記載されている通り）。フィルム組成物（すなわち、溶融プレスされてフィルムになっていない、小型混練機から採取した）の正味の融解吸熱量は、2回目の加熱走査により決定するが、一方、（例えば溶融プレスされた）フィルムの正味の融解吸熱量は、1回目の加熱走査により決定する。米国特許第6,005,068号によれば、PLAフィルムは、約10 J/g 未満の正味の融解吸熱量を示す場合、非晶質とみなされる。フィルムが核形成剤を含む場合などの有利な実施形態では、フィルムの正味の融解エンタルピーである  $H_{nm2}$  及び  $H_{nm1}$  はそれぞれ、10、11、12、13、14又は15 J/g より大きく、かつ40、39、38、37、36又は35 J/g 未満である。

【0069】

一実施形態では、フィルムは、-10~30 の $T_g$ 、及び前述の通りに10 J/g より大きく、かつ40 J/g 未満の正味の融解吸熱量  $H_{nm1}$  を有する。このようなフィルムは室温で可撓性であり、図3の動的粘弾性測定（DMA）結果により示されるように、高温まで加熱する際に比較的高い機械的特性、例えば弾性率を有する。この実施形態では、フィルムは、引張貯蔵弾性率が、2 /分の速度で加熱される場合、-40 ~125 の温度範囲で、少なくとも10 MPa、かつ典型的には10,000 MPa 未満である（すなわち、2 /分の速度で加熱される場合、-40~125 に加熱されるときに引張貯蔵弾性率は10 MPa 未満には低下しない）。いくつかの実施形態では、フィルムは、動的粘弾性測定により決定される引張貯蔵弾性率が、2 /分の速度で加熱した場合、25 ~80 の温度範囲で少なくとも5、6、7、8、9又は10 MPaである。対照的に、図4に示すように、フィルムが非常に低い正味の融解吸熱量を有する場合、温度が室温である23 より高温に上昇した際、弾性率などの機械的特性は劇的に低下した。

【0070】

フィルムは、後述の実施例に更に記載しているように、標準的な引張試験を利用して評価することができる。フィルムの引張強度は、典型的には少なくとも5又は10 MPaであり、かつ典型的には、フィルムを製造するために利用されるPLA及び第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーの引張強度未満である。いくつかの実施形態では、引張強度は、45、40、35、34、33、32、31、又は30 MPa以下である。フィルムの伸びは、典型的には、フィルムを製造するために利用されるPLA及び第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーの伸びより大きい。いくつかの実施形態では、伸びは、少なくとも30、40又は50%である。他の実施形態では、伸びは、少なくとも100%、150%、200%、250%又は300%である。いくつかの実施形態では、伸びは、600%又は500%以下である。フィルムの引張弾性率は、典型的には少なくとも50、100、又は150 MPaである。いくつかの実施形態では、引張弾性率は、少なくとも200、250又は300 MPaである。いくつかの実施形態では、引張弾性率は、1000 MPa、750 MPa又は650 MPa以下である。

【0071】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のPLA系フィルムは透明であり、すなわち、少なくとも90%の可視光透過率を有する。他の実施形態では、PLA系フィルムは不透明（例えば、白色）又は反射性であり、典型的には、バックング又は中間層として利用される。

【0072】

10

20

30

40

50

本明細書に記載のP L A系フィルムは、バックング、中間層（すなわち、最外層間の層）、又は（例えば感圧）接着テープ若しくはシートの（例えば透明な）カバーフィルムなどの、任意の層としての使用に好適である。一実施形態では、P L A系フィルム及び（例えば感圧）接着テープの両方が透明である。

#### 【0073】

P L A系フィルムは、隣接する感圧接着剤層とより良好に接着させるために、通常の表面処理に供してもよい。表面処理としては、例えば、オゾンへの曝露、火炎への曝露、高圧電撃曝露、電離放射線処理、及び他の化学的又は物理的な酸化処理が挙げられる。化学的表面処理としてはプライマーが挙げられる。好適なプライマーの例としては、塩素化ポリオレフィン、ポリアミド、米国特許第5,677,376号、同第5,623,010号に開示されている変性ポリマー、並びに国際公開第98/15601号及び国際公開第99/03907号に開示されているもの、並びに他の変性アクリルポリマーが挙げられる。一実施形態では、プライマーは、3M Companyから「3M（登録商標）Primer 94」として入手可能な、アクリレートポリマー、塩素化ポリオレフィン及びエポキシ樹脂を含む、有機溶媒系プライマーである。

#### 【0074】

天然又は合成のゴム系感圧接着剤、アクリル感圧接着剤、ビニルアルキルエーテル感圧接着剤、シリコン感圧接着剤、ポリエステル感圧接着剤、ポリアミド感圧接着剤、ポリオレフィン、ポリウレタン感圧接着剤、及びスチレンブロックコポリマー系感圧接着剤などの様々な（例えば感圧）接着剤を、P L A系フィルムに適用することができる。感接着剤は一般に、室温（25）で動的粘弾性測定により測定することができる、1 Hzの周波数での $3 \times 10^{-6}$ ダイン/cm未満の貯蔵弾性率（ $E'$ ）を有する。

#### 【0075】

ある実施形態では、感圧接着剤は、天然ゴム系である場合があり、これは、天然ゴムエラストマー（複数可）が、接着剤のエラストマー成分の少なくとも約20重量%を、構成することを意味する（充填剤、粘着付与剤などを全く含まない）。更なる実施形態では、天然ゴムエラストマーは、接着剤のエラストマー成分の少なくとも約50重量%、又は少なくとも約80重量%を構成する。いくつかの実施形態では、天然ゴムエラストマーは、1つ以上のブロックコポリマー熱可塑性エラストマー（例えば、Kraton Polymers（Houston, TX）から商品名K R A T O Nで入手可能な一般的種類）と混合され得る。特定の実施形態では、天然ゴムエラストマーは、少なくとも1つの粘着付与樹脂とともに、天然ゴムエラストマーと組み合わせ、スチレン-イソプレンラジカルブロックコポリマーと混合してもよい。この種類の接着剤組成物は、米国特許公開第2003/0215628号（Maら）において更に詳細に開示されており、参照により組み込まれる。

#### 【0076】

感圧接着剤は、有機溶媒系、水性エマルジョン、（例えば米国特許第6,294,249号に記載されているものなどの）ホットメルト、感熱性、並びに化学線（例えば電子ビーム、紫外線）硬化性感圧接着剤であってもよい。感熱接着剤は、感圧接着剤について先に記載したのと同じ分類のものから調製することができる。しかし、それらの成分及び濃度は、接着剤が感圧性ではなく感熱性であるか、又はこれらの組み合わせになるように選択される。

#### 【0077】

いくつかの実施形態では、この接着剤層は、再配置可能な接着剤層である。用語「再配置可能」とは、少なくとも初期において、接着能を実質的に損なわずに、基材に繰り返し接着し、取り外すことが可能であることを指す。再配置可能な接着剤は通常、少なくとも初期において、従来の強力な粘着性のP S Aの剥離強度よりも低い、基材表面に対する剥離強度を有する。好適な再配置可能な接着剤としては、両方ともMinnesota Mining and Manufacturing Company（St. Paul, Minnesota, USA）により製造されたCONTROLTAC Plus Fi

10

20

30

40

50

Imブランド及びSCOTCHLITE Plus Sheetingブランドで使用される接着剤の種類が挙げられる。

【0078】

接着剤層は、構造化接着剤層、又は少なくとも1つの微細構造化表面を有する接着剤層も有し得る。このような構造化接着剤層を含むフィルム物品を、基材表面に適用すると、チャンネル又は同様構造のネットワークがフィルム物品と基材表面との間に存在する。このようなチャンネル又は同様構造の存在により、接着剤層を通して水平方向に空気が通り抜けることができ、これにより、適用中のフィルム物品及び表面基材の下から空気が逃げることができる。

【0079】

トポロジ的構造化接着剤はまた、再配置可能な接着剤を提供するのにも使用され得る。例えば、比較的大規模な接着剤エンボス加工によって、感圧接着剤/基材接触面積が永続的に低減することにより、感圧接着剤の接着強度も低減することが記載されている。様々なトポロジとしては、凹面及び凸面のV字溝、ダイヤモンド、カップ、半球、コーン、噴火口形、及びその他の3次元形状で、接着剤層の底表面よりも有意に小さな上表面を有するものが挙げられる。一般に、これらのトポロジは、平滑な表面の接着剤層に比べ、より低い剥離接着値を有する、接着シート、フィルム及びテープを提供する。多くの場合において、このトポロジ的構造化表面の接着剤はまた、接触時間の増加に伴う接着の構築が遅いことも示されている。

【0080】

微細構造化接着表面を有する接着剤層には、接着表面の機能部分全体にわたって均一に分布し、かつ接着表面から外向きに突出した、接着剤又は複合接着剤「ペグ」が含まれ得る。このような接着剤層を備えたフィルム物品は、基材表面上に配置したときに、再配置可能なシート材料を提供する（米国特許第5,296,277号を参照）。このような接着剤層は、保管及び加工中に接着剤ペグを保護するため、一致した微細構造化剥離ライナーも必要とする。微細構造化接着表面の形成は、例えば、対応する微細エンボス加工パターンを有する剥離ライナー上に、接着剤をコーティングすることによって、又は、国際公開第98/29516号に記載されているように、対応する微細エンボス加工パターンを有する剥離ライナーに対して、接着剤（例えばPSA）を圧迫することによって、達成することもできる。

【0081】

望ましい場合は、接着剤層は、複数の接着剤サブ層を含み、組み合わせた接着剤層アセンブリを提供することができる。例えば、接着剤層には、連続的又は不連続なPSAの被覆層又は再配置可能な接着剤とともに、ホットメルト接着剤のサブ層を含み得る。

【0082】

アクリル感圧接着剤は、溶液重合、塊状重合、又は乳化重合などのフリーラジカル重合技術によって製造することができる。アクリルポリマーは、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、又はグラフトポリマーなどの任意の種類のものであってよい。重合は、一般に使用される重合開始剤及び連鎖移動剤のいずれを用いてもよい。

【0083】

いくつかの実施形態では、アクリル（例えば感圧）接着剤は、i）フリーラジカル重合性溶媒モノマー、及びii）1つ以上のアルキル（メタ）アクリレートモノマーから誘導された重合単位を含む溶質（メタ）アクリルポリマーを含む、シロップを含む。典型的な実施形態では、シロップが、少なくとも1つの架橋性モノマーを含み、又は（メタ）アクリル溶質ポリマーが、少なくとも1つの架橋性モノマーから誘導された重合単位を含む。

【0084】

アクリル（例えば感圧）接着剤物品は、a）前述の通りのシロップを提供することと、b）本明細書に記載のPLA系フィルムにシロップを適用することと、c）適用されたシロップに照射し、それにより接着剤組成物を架橋させることと、によって調製できる。得られた接着剤は、放射線硬化（例えば、感圧）接着剤として特徴付けることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 5 】

重合は、エチルアセテート、トルエン及びテトラヒドロフランなどの、シロップ組成物の成分の官能基と非反応性である溶媒が存在しない状態で、行うことが好ましい。溶媒は、ポリマー鎖中への様々なモノマーの組み込み速度に影響を及ぼし、ポリマーが溶液からゲル化又は沈殿するため、一般に低分子量をもたらす。したがって、（例えば、感圧）接着剤は、非重合性有機溶媒を含まなくてもよい。

## 【 0 0 8 6 】

シロップが紫外線照射により硬化される場合、シロップは光開始剤を更に含む。有用な光開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル、商品名 I R G A C U R E 6 5 1 又は E S A C U R E K B - 1 光開始剤 ( S a r t o m e r C o . ( W e s t C h e s t e r , P A ) ) で入手可能な 2 , 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン光開始剤及びジメチルヒドロキシアセトフェノンなどの置換アセトフェノン、2 - メチル - 2 - ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換 - ケトール、2 - ナフタレン - スルホニルクロライドなどの芳香族スルホニルクロライド、並びに 1 - フェニル - 1 , 2 - プロパンジオン - 2 - ( O - エトキシ - カルボニル ) オキシムなどの光活性オキシムが挙げられる。これらのうちで特に好ましいものは、置換アセトフェノンである。

## 【 0 0 8 7 】

（例えば感圧）接着剤（例えばシロップ）には、モノマー成分（複数可）を重合させるために、280 ~ 425 nm の範囲に U V A 最大値を有する、活性化紫外線を照射することができる。紫外光源は、様々な種類であり得る。ブラックライトなどの低光度光源は、概ね、0.1 又は 0.5 mW / cm<sup>2</sup>（ミリワット / 平方センチメートル）~ 10 mW / cm<sup>2</sup>（例えば E l e c t r o n i c I n s t r u m e n t a t i o n & T e c h n o l o g y , I n c . ( S t e r l i n g , V A ) によって製造された U V I M A P U M 3 6 5 L - S 放射計を用いて、United States National Institute of Standards and Technology によって承認された手順に従って測定されるとき）の範囲の強度をもたらす。高光度光源は、概ね、10、15 又は 20 mW / cm<sup>2</sup> より大きく、最高 450 mW / cm<sup>2</sup> 又はそれ以上の範囲の強度をもたらす。いくつかの実施形態では、高強度光源は、最高 500、600、700、800、900 又は 1000 mW / cm<sup>2</sup> の強度をもたらす。モノマー成分（複数可）を重合させる紫外光は、発光ダイオード（LED）、ブラックライト、中圧水銀ランプなど又はこれらの組み合わせなどの様々な光源によってもたらされ得る。モノマー成分（複数可）はまた、F u s i o n U V S y s t e m I n c . から入手可能なより高強度の光源を用いて重合することもできる。重合及び硬化のための UV 曝露時間は、使用される光源（複数可）の強度に応じて変更することができる。例えば、低強度光源を用いた完全硬化は、約 30 ~ 300 秒の範囲の曝露時間で達成することができるが、高強度光源による完全硬化は、約 5 ~ 20 秒の範囲のより短い曝露時間で達成することができる。高強度光源による部分硬化は、典型的には、約 2 秒 ~ 約 5 又は 10 秒の範囲の曝露時間で達成することができる。アクリル感圧接着剤は、1 ~ 14 個の炭素原子、好ましくは平均 4 ~ 12 個の炭素原子を含有する（例えば非第三級）アルコールから誘導された、1 つ以上の（メタ）アクリレートエステルモノマーの重合単位を含む。モノマーの例としては、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ペンタノール、2 - エチル - 1 - ブタノール、3 , 5 , 5 - トリメチル - 1 - ヘキサノール、3 - ヘプタノール、1 - オクタノール、2 - オクタノール、イソオクチルアルコール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、1 - デカノール、2 - プロピルヘプタノール、1 - ドデカノール、1 - トリデカノール、1 - テトラデカノールなどの非第三級アルコールと、アクリル酸又はメタクリル酸のいずれかとの、エステルが挙げられる。

10

20

30

40

50

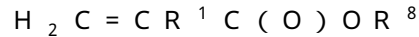


## 【 0 0 8 8 】

アクリル感圧接着剤は、1つ以上の低 $T_g$ （メタ）アクリレートモノマーの重合単位を含み、すなわち、反応してホモポリマーを形成したときの（メタ）アクリレートモノマーは、0 以下の $T_g$ を有する。いくつかの実施形態では、低 $T_g$ モノマーは、- 5 以下、又は - 10 以下の $T_g$ を有する。これらのホモポリマーの $T_g$ は、多くの場合、- 80 以上、- 70 以上、- 60 以上又は - 50 以上である。

## 【 0 0 8 9 】

低 $T_g$ モノマーは、次の式



[ 式中、 $R^1$  はH又はメチルであり、 $R^8$  は、1 ~ 22 個の炭素を有するアルキル、又は2 ~ 20 個の炭素及び酸素若しくは硫黄から選択される1 ~ 6 個のヘテロ原子を有するヘテロアルキルである。 ] を有し得る。アルキル基又はヘテロアルキル基は、直鎖、分枝、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。

10

## 【 0 0 9 0 】

例示的な低 $T_g$ モノマーとしては、例えば、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、4-メチル-2-ペンチルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、2-オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソトリデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、及びドデシルアクリレートが挙げられる。

20

## 【 0 0 9 1 】

低 $T_g$ ヘテロアルキルアクリレートモノマーとしては、2-メトキシエチルアクリレート及び2-エトキシエチルアクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。

## 【 0 0 9 2 】

典型的な実施形態では、アクリル感圧接着剤は、6 ~ 20 個の炭素原子を含む、アルキル基を有する、少なくとも1つの低 $T_g$ モノマーである重合単位を含む。いくつかの実施形態では、低 $T_g$ モノマーは、7 個又は8 個の炭素原子を含む、アルキル基を有する。例示的なモノマーとしては、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、及び、2-オクチル（メタ）アクリレートなどの、（メタ）アクリル酸と再生可能資源から誘導されたアルコールとのエステルが挙げられるが、これらに限定されない。

30

## 【 0 0 9 3 】

アクリル感圧接着剤は、典型的には、重合単位の総重量（すなわち、無機充填剤又は他の添加剤を除く）に基づいて、少なくとも50、55、60、65、70、75、80、85、90 重量%以上の、0 未満の $T_g$ を有する単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を含む。

## 【 0 0 9 4 】

アクリル感圧接着剤は、少なくとも1つの高 $T_g$ モノマーを更に含んでもよく、すなわち、（メタ）アクリレートモノマーは反応してホモポリマーを形成する場合に0 より高い $T_g$ を有する。高 $T_g$ モノマーは、より典型的には、5、10、15、20、25、30、35、又は40 より高い $T_g$ を有する。高 $T_g$ 単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えば、*t*-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*s*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、ベンジルメタクリレート、3,3,5トリメチルシクロヘキシルアクリレ

40

50

ト、シクロヘキシルアクリレート、N - オクチルアクリルアミド及びプロピルメタクリレート又は組み合わせが挙げられる。

【0095】

アクリル感圧接着剤は、極性モノマーの重合単位を更に含んでもよい。代表的な極性モノマーとしては、例えば、酸官能性モノマー（例えばアクリル酸、メタクリル酸）、ヒドロキシル官能性（メタ）アクリレート）モノマー、窒素含有モノマー（例えばアクリルアミド）、及びそれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態では、アクリル感圧接着剤は、少なくとも0.5、1、2又は3重量%、かつ典型的には10重量%以下の、アクリルアミドなどの極性モノマー及び/又は（メタ）アクリル酸などの酸官能性モノマーの重合単位を含む。

10

【0096】

感圧接着剤は、必要に応じて1種以上の好適な添加剤を更に含んでもよい。添加剤の例は、架橋剤（例えば多官能性（メタ）アクリレート架橋剤（例えばTMPTA）、エポキシ架橋剤、イソシアネート架橋剤、メラミン架橋剤、アジリジン架橋剤など）、粘着付与剤（例えば、フェノール変性テルペン並びにロジンのグリセロールエステル及びロジンのペンタエリスリトールエステルなどのロジンエステル、並びにC5及びC9炭化水素粘着付与剤）、増粘剤、可塑剤、充填剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、静電気防止剤、界面活性剤、均染剤、着色剤、難燃剤、及びシランカップリング剤である。

【0097】

いくつかの実施形態では、（例えば感圧）接着剤は、国際公開第2014/172185号に記載されているような（メタ）アクリレート基及びC<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>オレフィン基を含む、架橋性モノマーを含み、本明細書に参照により組み込まれる。オレフィン基は、直鎖、分枝、又は環状であってよく、場合により置換されていてもよい。いくつかの実施形態では、オレフィン基は、シトロネリル（メタ）アクリレート、ゲラニオール（メタ）アクリレート、ファルネソール（メタ）アクリレート及びウンデセニル（メタ）アクリレートなどのC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>オレフィン基である。

20

【0098】

別の実施形態では、（例えば、感圧）接着剤は、国際公開第2015/157350号に記載されているようなアリル、メタリル、又はそれらの組み合わせから選択される少なくとも2つの末端基を含む、架橋性モノマーを含み、本明細書に参照により組み込まれる。

30

【0099】

（例えば、感圧）接着剤層は、様々な一般的なコーティング方法、（例えばグラビア）ローラーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、（例えばロータリ又はスリット）ダイコーティング、（例えばホットメルト）押出コーティング、及び印刷によって、フィルム上に配置することができる。接着剤は、本明細書に記載のPLAフィルムに直接適用してもよく、又は剥離ライナーを使用して転写コーティングしてもよい。剥離ライナーを使用する場合は、接着剤は、ライナー上にコーティングしてフィルムに積層するか、又は、フィルム上にコーティングしてその後に接着剤層に剥離ライナーが適用される。接着剤層は、連続層として、又はパターン化不連続層として、適用することができる。接着剤層は、典型的には、約5~50µmの厚さを有する。

40

【0100】

剥離ライナーは、典型的には、オルガノシリコン化合物、フルオロポリマー、ポリウレタン及びポリオレフィンなどの低表面エネルギー化合物でコーティング又は変性された、紙又はフィルムを含む。この剥離ライナーはまた、接着剤をはじく化合物を添加したか、又は添加していない、ポリエチレン、ポリプロピレン、PVC、ポリエステルから製造されたポリマーシートであり得る。上述のように、剥離ライナーは、接着剤層に対して構造を付与するための、微細構造化又は微細エンボス加工パターンを有し得る。

【0101】

50

いくつかの実施形態では、シート又はテープ物品は、シート又はテープ1がロールになったときに、感圧接着剤の最も外側の（露出）表面が低接着性バックサイズに接触するように、PLAバックシングの第1の主面上に設けられた低接着性バックサイズを備える。

【0102】

様々な低接着性バックサイズ組成物、例えばシリコン、ポリエチレン、ポリカルバメート、ポリアクリルなどが当該技術分野で記載されている。

【0103】

低接着性バックサイズの組成物（例えば、感圧接着剤の組成物と組み合わせられる）は、適切なレベルの剥離をもたらすように選択される。いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズは、ちょうど米国特許公開第2014/0138025号に記載されているようにその上に配設された塗料を定着させる能力を、高めることもできる。

10

【0104】

低接着性バックサイズに含むために好適であり得る、例示的な材料の一般的な分類としては、例えば、（メタ）アクリルポリマー、ウレタンポリマー、ビニルエステルポリマー、ビニルカルバメートポリマー、フッ素含有ポリマー、シリコン含有ポリマー、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0105】

いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズは、有機溶媒系溶液又は水性エマルジョンである。

【0106】

20

いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズは、アクリル接着剤と同じ（メタ）アクリレートモノマーから調製され得るアクリル組成物を含み得る。しかし、低接着性バックサイズ組成物は、典型的には、低濃度の、オクタデシルアクリレートなどの低T<sub>g</sub>モノマーと、高濃度の、アクリル酸などの高T<sub>g</sub>モノマーとを含む。いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズは、オクタデシルアクリレートなどの低T<sub>g</sub>モノマーの重合単位を40、45又は50重量%～約60重量%の範囲で含む。本明細書に記載された低接着性バックサイズに関する重量%は、別段の記載がない限り、有機溶媒又は水性溶媒を全く含まない総固形分に対してである。

【0107】

このような組成物は、米国特許第3,011,988号（Luedkeら）に更に詳述されており、参照により組み込まれる。

30

【0108】

いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズは、例えば、結晶性ポリマーセグメントを生じる大量のモノマー単位を含む組成物において、識別可能な結晶融点（T<sub>m</sub>）を含む場合がある。このようなT<sub>m</sub>は、T<sub>g</sub>の代わりに、又はこれと一緒に存在し得る。いくつかの実施形態では、T<sub>m</sub>（存在する場合）は、例えば、20～60の範囲であり得る。

【0109】

いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズは、少なくともいくつかの（メタ）アクリル酸基を含み得る。いくつかの実施形態では、（メタ）アクリル酸基の濃度は、2、3、4又は5重量%～10、15又は20重量%の範囲である。

40

【0110】

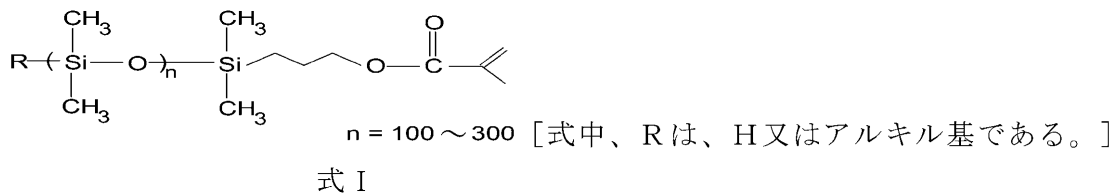
いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズは、シリコン含有材料を含み得る。様々な実施形態では、このような材料は、非シリコン（例えば、（メタ）アクリレート）側鎖を有するシリコン主鎖、シリコン側鎖を有する非シリコン（例えば、（メタ）アクリレート）主鎖、シリコン単位及び非シリコン（例えば、（メタ）アクリレート）単位を含むコポリマー主鎖などを含み得る。シリコンポリウレタ材料、シリコンポリウレタン材料、シリコンポリオキサミド材料、シロキサンイニフータ誘導組成物などがまた好適であり得る。

【0111】

50

ある実施形態では、低接着性バックサイズのシリコン含有材料は、式 I

【化 6】



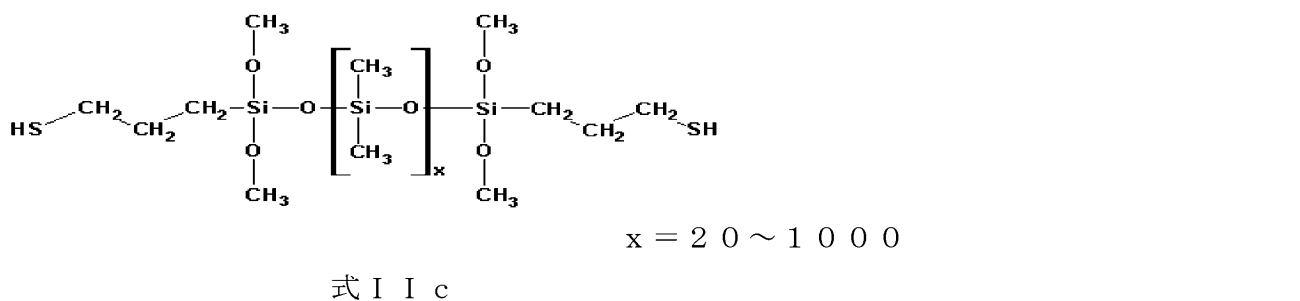
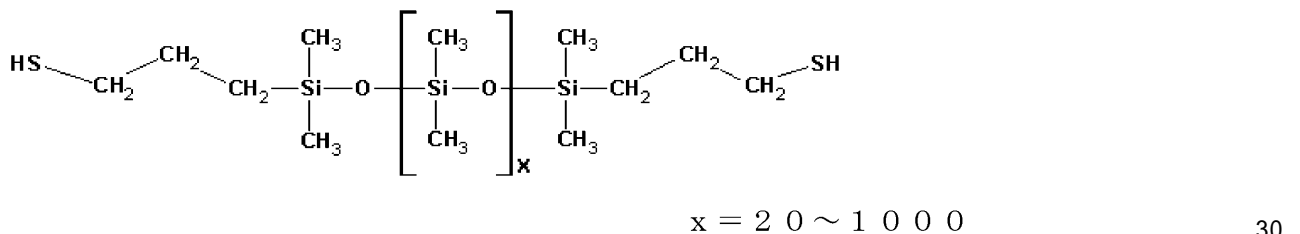
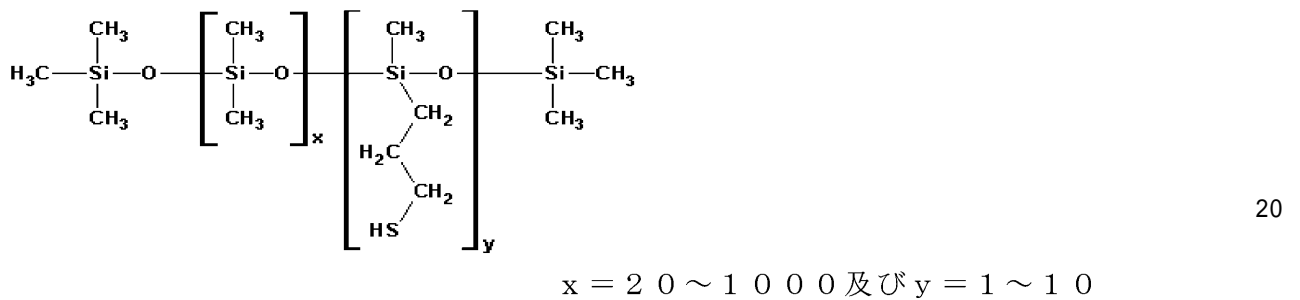
の一般式を有する、ビニル官能性シリコンマクロマーの反応生成物を含む。

10

【0112】

ある実施形態では、低接着性バックサイズのシリコン含有材料は、式 I I a、I I b、若しくは I I c

【化 7】



の一般式を有する、メルカプト官能性シリコンマクロマー、又はこれらの組み合わせの反応生成物を含む。

【0113】

メルカプト官能性シリコンマクロマー、及びこのようなマクロマーを使用する低接着性バックサイズ組成物の製造の更なる詳細は、米国特許第 5,032,460 号 (Kantner ら) に見出すことができ、本明細書に参照により組み込まれる。

【0114】

様々な実施形態では、上記のシリコンマクロマーのいずれかが、メタ (アクリル) モノマー、及び / 又は任意の他のビニルモノマーと組み合わせて使用され得る。このようなモノマーは、例えば、上記のガラス転移温度の範囲のいずれかを達成するために使用され

40

50

得る。いくつかの実施形態では、(例えば式 I I a の) シリコンマクロマーは、全反応物の 15 ~ 35 重量% で使用され得、反応物の残部は、少なくとも 1 つの高  $T_g$  (メタ) アクリルモノマー、少なくとも 1 つの低  $T_g$  (メタ) アクリルモノマー、及び少なくとも 1 つの (メタ) アクリル酸モノマーを含む。特定の実施形態では、低  $T_g$  モノマーはメチルアクリレートであり、高  $T_g$  モノマーはメチルメタクリレートであり、(メタ) アクリル酸モノマーはメタクリル酸である。更なる実施形態では、このような組成物において、(例えば式 I I a の) シリコンマクロマーは、約 20 ~ 30 重量% で使用される。

【0115】

シリコンマクロマーを含むいくつかの実施形態では、低接着性バックサイズは、2、3、4 又は 5 重量% ~ 10、15 又は 20 重量% の範囲の (メタ) アクリル酸基を含む。

10

【0116】

感圧接着剤及び低接着性バックサイズ (存在する場合) の成分は、典型的には、表面への良好な接着をもたらすように選択されるが、(例えば目に見える) 残留物を残すことなく中程度の力で除去可能である。

【0117】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のフィルムは、第 2 のバックングなどの第 2 の層上に配置されているか、又は第 2 の層に (例えば、接着剤を用いて) 結合され得る。第 2 のバックングは、接着剤と P L A 系フィルムとの間に配置されていてもよく、及び / 又は第 2 のバックングは、P L A 系フィルムの反対側の主表面上に配置されていてもよい。

20

【0118】

バックングは、様々な可撓性及び非可撓性 (例えば予備成形されたウェブ) の基材を含むことができ、それには、ポリマーフィルム、金属箔、発泡体、紙、及びこれらの組み合わせ (例えば、金属化ポリマーフィルム) が挙げられるが、これらに限定されない。ポリマーフィルムとしては、例えば、ポリオレフィン、例えば、ポリプロピレン (例えば二軸配向)、ポリエチレン (例えば高密度又は低密度)、ポリビニルクロライド、ポリウレタン、ポリエステル (ポリエチレンテレフタレート)、ポリカーボネート、ポリメチル (メタ) アクリレート (P M M A)、ポリビニルブチラル、ポリイミド、ポリアミド、フルオロポリマー、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、エチルセルロース、及びポリ乳酸 (P L A) などのバイオ系材料が挙げられる。

30

【0119】

別の実施形態では、P L A 系フィルム又はバックングは、金属又は金属酸化物層を更に備えることができる。金属の例としては、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、パラジウム、亜鉛、スズ、ニッケル、銀、銅、金、インジウム、ステンレス鋼、クロム、チタンなどが挙げられる。金属酸化物層に用いられる金属酸化物の例としては、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化カルシウム、酸化カドミウム、酸化銀、酸化金、酸化クロム、酸化ケイ素、酸化コバルト、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化白金、酸化パラジウム、酸化ビスマス、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化バリウムなどが挙げられる。これらの金属及び金属酸化物は、単独で、又は 2 つ以上の組み合わせで使用することができる。これらの金属及び / 又は金属酸化物の層は、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、及び C V D (C h e m i c a l V a p o r D e p o s i t i o n) などの公知の方法により形成することができる。金属及び / 又は金属酸化物層の厚さは、典型的には、5 nm 以上、100 又は 250 nm 以下の範囲である。

40

【0120】

バックングの厚さは、典型的には、少なくとも 10、15、20 又は 25 ミクロン (1 ミル)、かつ典型的には 500 ミクロン (20 ミル) 以下の厚さである。いくつかの実施形態では、バックングの厚さは、400、300、200 又は 100 ミクロン以下である。バックング及びフィルム全体は、典型的には、ロール品 (r o l l g o o d) の形態であるが、枚葉の形態であってもよい。

50

## 【0121】

いくつかの実施形態では、第2の（例えばバックング）層は、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルクロライド、ポリ（メタ）アクリルポリマー、ABS（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー）樹脂などの熱可塑性ポリマーである。いくつかの実施形態では、第2のバックングは、少なくとも90%の可視光透過率を有する透明フィルムである。

## 【0122】

いくつかの実施形態では、フィルム及び/又は第2のバックングは適合している。「適合」とは、フィルムを湾曲部若しくは突起の周りに引き延ばせるよう、又はフィルムを破損若しくは剥離することなく凹みに押し入れられるように、基材表面上の湾曲部、凹み又は突起に適応可能であるように、フィルム又はフィルム層が十分に柔軟かつ可撓性であることを意味する。また、適用後にフィルムが基材表面から剥離又は遊離（ポップアップと呼ばれる）しないことが望ましい。

10

## 【0123】

好適で適合している第2のバックングとしては、例えば、ポリビニルクロライド（PVC）、可塑化ポリビニルクロライド、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、フルオロポリマーなどが挙げられる。例えば、熱可塑性ポリウレタン及びセルロースエステルを含め、他のポリマーブレンドも場合により好適である。

## 【0124】

いくつかの実施形態では、フィルムは、テープを、テープの湾曲部分の引き延ばされた領域の引裂きなしに略平坦な平面にある（例えば曲率半径7.5cmの）連続的な湾曲形状に湾曲させることができることを意味する、「横方向に湾曲可能」となるように十分に適合している。横方向に湾曲可能なテープの例が、米国特許公開第2014/0138025号の図15に示されている。

20

## 【0125】

接着剤でコーティングされた物品は、平滑表面及び粗面の両方に対して良好な接着を呈することができる。様々な粗面が知られており、例えば、「ノックダウン（knock down）」及び「オレンジピール」などのテクスチャのある乾燥壁、シンダーブロック、粗い（例えばブラジル）タイル並びにテクスチャのあるセメントが挙げられる。ステンレス鋼、ガラス、及びポリプロピレンなどの平滑な表面は、光干渉法（optical interferometry）により測定できる平均表面粗さ（Ra）が100nm未満であるのに対し、粗面は、平均表面粗さ（Ra）が1ミクロン（1000nm）、5ミクロン、又は10ミクロンよりも大きい。シールセメントは止水剤の厚さに応じて粗面又は平滑表面を有し得る。セメント止水剤は、典型的には、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ケイ酸ナトリウム又はメチルメタクリレートを含む。

30

## 【0126】

本明細書のテープ又はシート物品は、レーン及び安全マーキング、色分け、摩耗保護、マスキング、シール、スブライシングなどの様々な最終用途に利用することができる。

## 【0127】

いくつかの実施形態では、物品は、（例えば、塗料）マスキングテープ又はシートである。このようなテープを表面の所望の部分に適用し、続いて表面の隣接部分を所望通りに塗装することができる（塗料という用語は、本明細書では幅広く用いられ、任意のコーティング、プライマー、ニス、ラッカー及び同様のものを包含する。）。任意の好適な時点で（例えば、塗料が望ましい程度まで乾燥した後）、テープを表面から取り除くことができる。いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズの組成は、スプレー、ブラシ、ロールなどで適用することができる液体塗料を保持及び定着する、テープ1の能力を向上させるように選択され得る。このような塗料は、例えば、ラテックス、又は米国特許公開第2014/0138025号に記載されている油性のものであり得る。

40

## 【0128】

50

別の実施形態では、物品は、典型的には（例えばシール）セメント又は他の床板表面に接着されるフロアマーキングテープである。本明細書で記載された P L A バッキングを備えたフロアマーキングテープは、（下記の実施例で更に詳細に記載される。）位置保持試験に従う試験を 7 週間行った後、その位置を保持していることが分かった。P L A バッキングを備えたテープは、ポリビニルクロライド系バッキングを備えた市販のテープに匹敵する、位置保持力を有する。

本発明は、以下の態様を包含する。

（項目 1）

フィルムを備えた物品であって、前記フィルムが、  
半結晶性ポリ乳酸ポリマーと、  
少なくとも 25 の T g を有するポリビニルアセテートポリマーと、  
可塑剤と、  
前記フィルム上に配置された接着剤の層と、  
を含む、物品。

10

（項目 2）

テープ又はシートである、項目 1 に記載の物品。

（項目 3）

前記接着剤が、感圧接着剤である、項目 1 又は 2 に記載の物品。

（項目 4）

前記ポリビニルアセテートポリマーが、75,000 g / モル ~ 750,000 g / モルの範囲の分子量を有する、項目 1 ~ 3 のいずれかに記載の物品。

20

（項目 5）

前記ポリビニルアセテートポリマーが、20 で 10 % 酢酸エチル溶液中に溶解される場合に、前記ポリビニルアセテートポリマーは 10 ~ 50 m P a \* s の範囲の粘度を有する、項目 1 ~ 4 のいずれかに記載の物品。

（項目 6）

前記ポリビニルアセテートポリマーが、ポリ乳酸ポリマー、ポリビニルアセテートポリマー及び可塑剤の総量に基づいて、10 ~ 50 重量 % の範囲の量で存在する、項目 1 ~ 5 のいずれかに記載の物品。

（項目 7）

前記ポリビニルアセテートポリマーが、50 又は 45 以下のガラス転移温度を有する、項目 1 ~ 6 のいずれかに記載の物品。

30

（項目 8）

前記可塑剤が、ポリ乳酸ポリマー、ポリビニルアセテートポリマー及び可塑剤の総量に基づいて、5 ~ 35 重量 % の範囲の量で存在する、項目 1 ~ 7 のいずれかに記載の物品。

（項目 9）

核形成剤を、約 0.01 重量 % ~ 約 1 重量 % の範囲の量で更に含む、項目 1 ~ 8 のいずれかに記載の物品。

（項目 10）

前記フィルムが、

i ) 前記フィルムは、80 で 24 時間経時劣化させたときに可塑剤の移行を呈さない

40

、

i i ) 前記フィルムは、30、25 又は 20 未満の T g を有する、

i i i ) 前記フィルムは、1 回目の加熱走査で 10、11、12、13、14 又は 15 より大きく、かつ 40 J / g 未満の、正味の融解吸熱量  $H_{nm1}$  を有する、

i v ) 前記フィルムは、50 % ~ 600 % の引張伸びを有する、

v ) 前記フィルムは、50 M P a ~ 750 M P a の引張弾性率を有する、

v i ) 前記フィルムは、動的粘弾性測定により決定される引張貯蔵弾性率が、2 / 分の速度で加熱した場合、- 40 ~ 125 の温度範囲で少なくとも 10 M P a である、

v i i i ) 前記フィルムは、動的粘弾性測定により決定される引張貯蔵弾性率が、2

50

／分の速度で加熱した場合、25 ～ 80 の温度範囲で少なくとも5、6、7、8、9  
又は10 MPaである

という、特性のうちのいずれか1つ又は組み合わせにより更に特徴付けられる、項目1  
～ 9のいずれかに記載の物品。

(項目11)

前記接着剤が、溶媒系接着剤又はホットメルト接着剤である、項目1～10のいずれか  
に記載の物品。

(項目12)

前記接着剤が、天然ゴム系感圧接着剤、合成ゴム系感圧接着剤、又はアクリル感圧接着  
剤を含む、項目1～11のいずれかに記載の物品。

10

(項目13)

プライマーが、前記フィルムと前記接着剤層との間に配置されている、項目1～12の  
いずれかに記載の物品。

(項目14)

低接着性バックサイズ又は剥離ライナーが、前記接着剤として、前記フィルムの反対側  
の主表面上に配置されている、項目1～13のいずれかに記載の物品。

(項目15)

前記低接着性バックサイズがシリコン含有材料を含む、項目14に記載の物品。

(項目16)

前記物品は、前記テープが7.5 cmの曲率半径で横方向に湾曲可能であるように適合  
している、項目1～15のいずれかに記載の物品。

20

(項目17)

フロアマーキングテープである、項目1～16のいずれかに記載の物品。

(項目18)

塗料マスキングテープである、項目1～16のいずれかに記載の物品。

(項目19)

前記アクリル感圧接着剤が、(メタ)アクリル酸と再生可能資源から誘導されたアルコ  
ールとのエステルを含む、項目12に記載の物品。

(項目20)

前記エステルが2-オクチル(メタ)アクリレートである、項目19に記載の物品。

30

(項目21)

前記アクリル感圧接着剤が、光開始剤を含む放射線硬化接着剤である、項目12、19  
及び20のいずれかに記載の物品。

(項目22)

フィルムを備えた物品であって、前記フィルムが、  
半結晶性ポリ乳酸ポリマーと、  
少なくとも25 のT<sub>g</sub>を有する第2のポリマーと、  
前記フィルムの少なくとも15重量%の量の可塑剤と、  
前記フィルム上に配置された接着剤の層と、  
を含み、  
前記フィルムは、80 で24時間経時劣化させたときに可塑剤の移行を呈さない、物  
品。

40

(項目23)

前記物品が、項目1～21のいずれか又は組み合わせにより更に説明される、項目22  
に記載の物品。

**【0129】**

以下の実施例は、本発明の更なる特徴及び実施形態を説明するために記載される。特に  
断らない限り、部は全て重量部である。

**【0130】**

材料

50



PLAであるIngeo 4032D(「4032」)及びIngeo 4060D(「4060」)は、Natureworks, LLCから購入した。ポリビニルアセテート「PVAc」は、Wackerから商品名「Vinnapas(登録商標) UW4FS」で入手した。Ecopromote核生成剤は、日産化学工業から入手した。Sukano PLA DCS511スリップ/ブロッキング防止マスターバッチ及びSukano PLACC S513TiO<sub>2</sub>マスターバッチは、Sukano Polymers(USA)から入手した。

#### 【0131】

使用する市販の可塑剤としては、Citroflex A4(Vertellus Performance Materials)、Hallstarから商品名それぞれ「TegMer 809」及び「TegMer 804」で入手可能な、PEG400ジエチルヘキサネート(di-ethylhexonate)及びテトラエチレングリコールジエチルヘキサネートエステル可塑剤、Eastmanから商品名「Admex 6995」で入手可能なポリエステル可塑剤(分子量3200のポリマーアジペート)が挙げられる。

10

#### 【0132】

##### サンプル調製 - 熔融混練

DSM Xplore(登録商標)15cm<sup>3</sup>二軸小型混練機において、100RPM、200で10分間、PLA、PVAc、可塑剤及び核生成剤を混合し、次に混合チャンバの弁を開けて、サンプルを回収することにより、サンプルを調製した。混練したサンプルを80での経時劣化試験及びDSC特性評価に供し、引張試験用に熔融プレスしてフィルムにした。

20

#### 【0133】

##### 経時劣化試験

混練したサンプル(0.2g)をシンチレーションバイアルに入れて閉め、経時劣化試験中に可塑剤が蒸発するのを防ぎ、80のオープン中で24時間経時劣化させた。次いで、80で経時劣化させた後、可塑剤の移行があるかどうかを確認するために、サンプル表面を検査した。表面が濡れているか、又は油っぽいサンプルは不合格とみなし、表面が乾いているサンプルは合格とみなした。

30

#### 【0134】

##### DSC - 示差走査熱量測定

各サンプルのガラス転移温度、結晶化温度、融解温度などは、特に指定がない限り、TA Instruments Differential Scanning Calorimeterを使用して、ASTM D3418-12に従って測定した。1回目の加熱走査で各サンプル(4~8mg)を10/分で-60から200まで加熱し、2分間保持して熱履歴を消去し、次いで、1回目の冷却走査で10/分で-60まで冷却し、2回目の加熱走査で10/分で200まで加熱した。2回目の加熱走査を使用して、組成物及びフィルムのT<sub>g</sub>を決定した。様々なパラメータを、以下に定義する通りDSCから得た。

T<sub>g</sub> - ASTM D3418-12においてT<sub>m,g</sub>と記載されている、2回目の加熱走査の中間温度を指す。

40

T<sub>c</sub> - ASTM D3418-12においてT<sub>p,c</sub>と記載されている、1回目の冷却走査の結晶化ピーク温度を指す。

T<sub>m1</sub>及びT<sub>m2</sub> - ASTM D3418-12においてそれぞれT<sub>p,m</sub>と記載されている、1回目及び2回目の加熱走査の融解ピーク温度を指す。

#### 【0135】

組成物が結晶化する能力は、2回目の冷却走査中に形成される結晶性材料と関連する、以下の式

$$H_{nm2} = H_{m2} - H_{cc2}$$

[式中、H<sub>m2</sub>は2回目の加熱走査の融解吸熱量を質量で正規化した(mass n

50

ormalized) エンタルピーであり、 $H_{cc2}$  は 2 回目の加熱走査の結晶化発熱量を質量で正規化したエンタルピーである (ASTM D3418 - 12 の第 11 節に記載の通り)。] を用いて算出された正味の融解吸熱量  $H_{nm2}$  を算出することによって決定された。核形成剤を含む組成物では、 $H_{cc2}$  は検出されなかったため、 $H_{nm2} = H_{m2}$  であった。

#### 【0136】

正味の融解吸熱量  $H_{nm1}$  は、(例えば溶融プレスにより調製された) フィルムにおける結晶化度と関連する。 $H_{nm1}$  は、以下の式

$$H_{nm1} = H_{m1} - H_{cc1}$$

[式中、 $H_{m1}$  は 1 回目の加熱走査の融解吸熱量を質量で正規化したエンタルピーであり、 $H_{cc1}$  は 1 回目の加熱走査の結晶化発熱量を質量で正規化したエンタルピーである (ASTM D3418 - 12 の第 11 節に記載の通り)。] を用いて算出した。核形成剤を含むフィルムでは、 $H_{cc1}$  は検出されなかったため、 $H_{nm1} = H_{m1}$  であった。

#### 【0137】

発熱量及び吸熱量に関連するエンタルピーの絶対値 (すなわち、 $H_{m1}$ 、 $H_{m2}$ 、 $H_{cc1}$  及び  $H_{cc2}$ ) を計算に用いた。

#### 【0138】

##### 溶融プレス

混練したサンプルを、10mil 厚のスペーサーを間に挟んで、2 枚のテフロンシートの間に入れた。テフロンシートを金属シートの上に挟んだ。サンプルを間に挟んだ金属シートを、液圧プレス機 (Carver から入手可能) の圧盤の間に置き、圧盤を 340 ° F まで加熱した。各サンプルを加圧せずに 8 分間予熱し、次いで 300 ポンド / 平方インチの加圧下で 5 分間プレスした。次いで、金属プレートを Carver プレス機から取り出し、放冷した。溶融プレスしたフィルムを、DSC 特性評価及び引張試験に供した。

#### 【0139】

##### 引張試験

溶融プレスしたサンプルを 0.5 インチ幅のストリップに切断した。Instron 4501 引張試験機を使用して、室温で引張試験を行った。最初のグリップ距離は 1 インチであり、引張速度は 1 インチ / 分又は 100 % ひずみ / 分であった。試験結果を、3 ~ 5 個のサンプル複製の平均として報告した。引張強度 (名目上)、弾性率及び破断点伸びパーセントは、ASTM D882 - 10 の 11.3 及び 11.5 に記載されている通り決定した。

#### 【0140】

##### 動的粘弾性測定 (DMA)

TA Instruments から「DMA Q800」として入手可能なフィルム引張固定治具を用いて、動的粘弾性測定 (DMA) を行って、温度の関数として、フィルムの物理的特性を評価した。サンプルを、2 / 分の速度、1 ラジアン / 秒の周波数及び 0.1 % の引張ひずみで、-40 の温度から 140 まで加熱した。

#### 【0141】

##### 180 度剥離強度試験方法

接着剤の幅 0.5 インチ (約 1.3 cm) × 長さ 6 インチ (約 15 cm) のストリップを、ローラーを使用してステンレス鋼製パネル上に積層した。23 / 50 % RH の条件の CTH (恒温恒湿) 室における滞留時間は 10 分であった。剥離強度測定は、180 度剥離モードを使用して 12 インチ / 分 (in / min) (約 30 cm / 分) で行った。6 回の測定値の平均としてデータを記録した。

#### 【0142】

実施例及び対照例 (「C」で示す) の組成物において使用した成分のそれぞれの重量 % を表 1 に示す。例えば、実施例 8 は、ポリ乳酸ポリマー、ポリビニルアセテートポリマー、及び可塑剤の総重量に基づいて、70 重量 % の PLA 4032、15 重量 % の PVAc

、15重量%のCitroflex A4を含有する。実施例8は、組成物の総重量に基づいて、0.2重量%のEcopromoteを更に含有していた。組成物のT<sub>g</sub>及び経時劣化の結果もまた、以下の通り表1において報告する。

【表1】

表1

実施例	成分	成分の重量%	T <sub>g</sub> (°C)	80°Cで24時間 経時劣化
C1	PLA4032/Admex6995	89/11	46	合格
C2	PLA4032/Admex6995	85/14	39	不合格
C3	PLA4032/Admex6995	82/18	37	不合格
C4	PLA4032/CitroflexA4/ Ecopromote	90/10/0.2	32	合格
C5	PLA4032/CitroflexA4/ Ecopromote	86/14/0.2	25	合格
C6	PLA4032/CitroflexA4/ Ecopromote	85/15/0.2	21	不合格
C7	PLA4032/CitroflexA4/ Ecopromote	83/17/0.2	15	不合格
8	PLA4032/PVAc/CitroflexA4/ Ecopromote	70/15/15/0.2	15	合格
9	PLA4032/PVAc/CitroflexA4/ Ecopromote	67/16/16/1	10	合格
10	PLA4032/PVAc/CitroflexA4/ Ecopromote	65/20/15/0.2	17	合格
11	PLA4032/PVAc/CitroflexA4/ Ecopromote	60/25/15/0.2	11	合格
12	PLA4032/PVAc/CitroflexA4/ Ecopromote	50/35/15/0.1	5	合格
13	PLA4032/PVAc/TegMer809/ Ecopromote	60/28/12/0.2	13	合格
14	PLA4032/PVAc/TegMer809/ Ecopromote	53/35/12/0.2	9	合格

## 【0143】

表1に示されるように、比較例C1、C4及びC5は経時劣化試験に合格したが、比較例C2、C3、C6及びC7は経時劣化試験に不合格であった。サンプルのT<sub>g</sub>は25まで低下し得る（比較C5により示されるように）が、それでも25以上では経時劣化試験に合格する（比較例C6及びC7により示されるように）。組成物がPLA、可塑剤及びPVAcを含んでいた場合、T<sub>g</sub>は25より低温まで低下し、かつ経時劣化試験に合格し得る。

## 【0144】

実施例及び対照例（「C」で示す）の組成物において使用されている成分のそれぞれの重量%、DSCの結果を以下の表2に示す。

10

20

30

【表 2】

表 2

実施例	成分 (成分の重量%)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m2</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔH <sub>nm2</sub> (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/ Ecopromote (67/16/16/1)	119	163	10	32.5
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)(溶融プレスしたもの)	—	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

## 【0145】

実施例 12 の組成物の代表的な DSC プロファイルを図 1 に示す。この DSC プロファイルは、冷却中のシャープな結晶化ピーク発熱を示す。図 2 に示すように、実施例 16 の組成物は、冷却中に結晶化を全く示さない。

## 【0146】

溶融プレスしたフィルムの実施例及び対照例（「C」で示す）を調製するための組成物に使用されている成分のそれぞれの重量%、これらのフィルムの DSC 及び引張試験の結果を以下の表 3 に示す。

【表 3】

表 3

実施例	成分 (成分の重量%)	$T_{m1}$ (°C)	$\Delta H_{nm1}$ (J/g)	引張強度 (MPa)	引張 伸び	引張弾性率 (MPa)
	可塑化PVC (RG180-10) $T_g = 15^\circ\text{C}$	160	N/A	24	200%	500
	LPDE(DOW 525E) $T_g = -60^\circ\text{C}$	120	N/A	17	490%	270
	PVAc $T_g = 43^\circ\text{C}$	--	N/A	34	7%	3000
	PLA4032 $T_g = 63^\circ\text{C}$	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/TegMer80 9/Ecopromote (60/28/12/0.2)	164	31.4	21.9	320%	328
14	PLA4032/PVAc/TegMer80 9/Ecopromote (53/35/12/0.2)	163	27.5	18.9	373%	253
16	PLA4032/PVAc/ CitroflexA4(50/35/15) (溶融プレスしたもの)	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
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

【 0 1 4 7 】

表 3 のフィルムの  $T_g$  もまた、DSC により測定すれば、表 2 の組成物と同じであり得た。実施例 1 2 及び 1 6 は、前述の動的粘弾性測定に従って試験した。実施例 1 2 の結果を図 3 に示し、実施例 1 6 の結果を図 4 に示す。

【 0 1 4 8 】

10

20

30

40

50

前述のフィルムは、（例えばバックングとして）本明細書に記載の P L A フィルムを含む様々な接着剤でコーティングされたテープ及びシート物品に利用できる。

#### 【 0 1 4 9 】

##### 実施例 2 2 ( E X - 2 2 )

4 4 . 8 重量 % の P L A 4 0 3 2 、 3 5 重量 % の P V A c 、 2 0 重量 % の C i t r o f l e x A 4 及び 0 . 2 重量 % の E c o p r o m o t e を含有する実施例 1 7 のフィルム片を、 9 7 重量 % のイソオクチルアクリレート及び 3 重量 % のアクリルアミドから得られた、重量平均分子量が約 1 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モルの、 1 m i l 厚のポリアクリレート感圧接着剤を用いて室温でオーバーラミネートした。続いて、 ( 1 8 0 度の剥離強度試験方法を使用した ) 1 8 0 度の剥離強度が 2 5 インス / インチ ( o z / i n ) ( 約 2 7 N / d m ) と測定された。剥離試験中、ポリアクリレート接着剤は P L A 系バックングとよく接着し、ステンレス鋼パネルから接着剤がきれいに剥離することが観察された。

#### 【 0 1 5 0 】

下表 4 に、下記の実施例に利用される追加の成分について記載する。

#### 【表 4】

表 4

表記	説明	供給元
PVAc	ポリビニルアセテート粉末、商品名「VINAVIL K70」で入手可能	Vinavil (Italy)
ブロッキング防止樹脂	ブロッキング防止/増摩剤、商品名「SUKANO DC S511」で入手可能。充填濃度 10~40wt% で Ingeo PLA4032D に供給される	Sukano AG (US)
MA	メチルアクリレート	Arkema Inc., Philadelphia, PA
MMA	メチルメタクリレート	ルーサイトインターナショナル、日本
AA	アクリル酸	Arkema Inc., Philadelphia, PA
IOA	イソオクチルアクリレート	Sigma Aldrich, St. Louis, MO
2-OA	2-オクチルアクリレート	調製については米国特許第 7,385,020 号 (Anderson ら) 参照、本明細書に参照により組み込まれる
MAA	メタクリル酸	Dow Chemical, Midland, MI
IRGACURE 651	光開始剤	Ciba/BASF, Hawthorne, NY
IRGACURE 1076	光開始剤	Ciba/BASF, Hawthorne, NY
IOTG	イソオクチルチオグリコレート、連鎖移動剤	Ciba/BASF, Hawthorne, NY
KF-2001	メルカプト官能性シリコンマクロマー (M <sub>w</sub> =1000~15000)	信越化学工業、東京、日本
架橋剤	スコーチ遅延剤を含むトリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) アクリル酸エステル、商品名「SARET SR519HP」で入手可能	Sartomer Americas, Exton, PA
ケイソウ土樹脂	充填濃度 10~30wt% で Ingeo PLA 4032D に供給されるケイソウ土	Clariant Corporation, Minneapolis, MN
白色顔料樹脂	二酸化チタンマスターバッチ (Ingeo PLA 4032D に 50 重量 % で担持)	Clariant Corporation, Minneapolis, MN

#### 【 0 1 5 1 】

##### 実施例 2 3 ( E X - 2 3 ) P L A / P V A c フィルムの調製

2 5 m m 二軸押出成形機を溶融ブレンド及びキャストフィルム押出成形に使用した。押出成形機への原材料の供給。 P L A 4 0 3 2 樹脂、 E C O M P R O M O T E マスターバッチ ( P L A 4 0 3 2 中 2 0 重量 % ) 及び D C S 5 1 1 を 3 3 : 1 : 1 ( P L A 4 0 3 2 : E C O P R O M O T E : D C S 5 1 1 ) の重量比で一緒にドライブレンドし、 1 7 . 5 l b s / 時 ( 約 7 . 9 k g / 時 ) の速度で押出成形機のゾーン 1 内に供給した。 P V A c 粉末を、第 2 のフィーダを用いて押出成形機のゾーン 1 内に 3 . 7 5 l b s / 時 ( 約 1 . 7 k g / 時 ) の速度で供給した。 C I T R O F L E X A 4 可塑剤を、押出成形機のゾーン 3 内に 3 . 7 5 l b s / 時 ( 約 1 . 7 k g / 時 ) の速度で供給した。押出成形機のゾーン 4 に真空引き ( 約 1 k P a ~ 2 k P a ) を適用した。ポリマー溶融物を、スロットダイを

通して押出成形し、2.5 mil (約64 mm) 厚のフィルムを形成した。フィルムを、70°F (21 ) の温度を有するキャストホイールと接触させて急冷し、次いでアニールのために210°F ~ 220°F (99 ~ 104 ) の温度を有するひと続きの加温ロールに通して結晶化させた。アニールされたフィルムをおよそ室温 (約23 ~ 25 ) まで冷却した後、3インチ (約7.6 cm) 直径のコアに巻き付けてロールを形成した。詳細な押出成形条件は表5に要約した通りであった。

【表5】

表5

フィルム組成	PLA4032D/ECOPROMOTE/DCS511/ VINAVIL K70/CITROFLEXA4 (67.6/0.4/2/15/15重量%)					
フィルムの厚さ	2.5mil (約64 μm)					
総供給速度	25lb/時 (約11kg/時)					
ライン速度	23フィート/分 (約7m/分)					
押出成形機の温度	ゾーン1 250° F (約121°C)	ゾーン2 390° F (約199°C)	ゾーン3 390° F (約199°C)	ゾーン4 350° F (約177°C)	ゾーン5 350° F (約177°C)	ゾーン6 350° F (約177°C)
ネックチューブの温度	350° F (約177°C)					
ダイの温度	350° F (約177°C)					
スクリュウ速度	200RPM					
キャストホイールの温度	70° F (約21°C)					
アニールロールの温度	ロール1 210° F (約99°C)	ロール2 220° F (約104°C)	ロール3 220° F (約104°C)	ロール4 220° F (約104°C)	ロール5 220° F (約104°C)	

【0152】

最終組成物は以下を含んでいた。

【表6】

成分	組成(重量%)
PLA - INGEO 4032D	69
PVAc - VINAVIL K70	15
CITROFLEX A-4可塑剤	15
核形成剤- ECOPROMOTE	0.4

【0153】

実施例24 (EX - 24) 低接着性バックサイズ (「LAB」) 層、プライマー及びホットメルト接着剤を有する、PLA/PVAcフィルムを備えたテープ

EX - 23のPLA/PVAcフィルムを、プライマー、低接着性バックサイズ (「LAB」) コーティング、及びホットメルトアクリル接着剤を適用することによってテープロールにした。EX - 23のPLA/PVAcフィルムの両面に、約50ダイン/cm<sup>2</sup>のダインレベルまでの従来の方法及び装置を用いた空気コロナ処理を使用して、プライマーとLABとの結合を改善した。

【0154】

剥離特性のため、溶媒系シリコンアクリレート低接着性バックサイズ (LAB) を使用した。LABは、60/10/5/25の比のMA/MMA/MAA/KF - 2001から製造された。この反応は、米国特許公開第2014/0138025号の実施例 (例えば、表2のLAB - Si - R) に記載されているものと概ね同様の手順を用いて、メチルエチルケトン中で行った。LABを、約1.2ガロン/1000sqyd (約5.4リットル/1000m<sup>2</sup>) の使用率で直接グラビアロールを使用してPLA/PVAcフィルムバックングに適用し、150°F (約66 ) で乾燥した。

【0155】

プライマー層 (3M TAPE PRIMER 94) を、約1.5ガロン/1000sqyd (約6.8リットル/1000m<sup>2</sup>) の使用率で直接グラビアロールを使用してPLA/PVAcフィルムに適用した後、150°F (約66 ) で乾燥した。

【0156】

ホットメルトアクリルPSA (米国特許第6,294,249号の実施例1の記載と概

10

20

30

40

50

ね同様の手順を用いて調製され、98.25重量部のIOA、1.75重量部のAA、0.015重量部のIOTG、0.15重量部のIRGACURE 651、及び0.04重量部のIRGACURE 1076を含む。)をPLAフィルムバックングのプライマー側の上にコーティングした。ホットメルトアクリル接着剤は、マスキングテープの性能を改善するために、UV安定剤、抗酸化剤、電子線助剤(スコーチ遅延型TMPTA)、DOTP可塑剤、及び粘着付与樹脂を含有していた。二軸押出成形機を使用して、成分をブレンドし、ホットメルトアクリル接着剤混合物を、回転ロッドダイを介してPLA/PVAcフィルムバックングに9.5グレイン/24sqi(40g/m<sup>2</sup>)のコーティング重量でコーティングした。コーティングされた接着剤に4.0Mradの線量で低電圧電子線を照射して、実施例24の硬化テープを得た。

10

#### 【0157】

次に、コーティングされたPLA/PVAcバックングを、スコアスリット技術によりテープロールに変換した。

#### 【0158】

##### 引張試験

INSTRON 3365を使用して、実施例24のテープ(上記のLAB、プライマー及び接着剤コーティングをPLA/PVAcフィルムに添加した後)に引張試験を行った。最初のグリップ距離は2インチ(約5.1cm)であり、引張速度は2インチ/分(約5.1cm/分)であった。試験結果は、3~5つのサンプルの複製の平均として報告した。引張強度(名目上)、弾性率及び破断点伸びパーセントは、ASTM D882-10の11.3及び11.5に記載されている通り決定された。

20

#### 【表7】

表6. LAB、プライマー及び接着剤コーティング後のPLAテープバックングの引張特性

実施例	引張強度 (MPa)	引張伸び	引張弾性率 (MPa)
EX-24	32.8	169%	662

#### 【0159】

##### 180度剥離強度試験方法

実施例24のPLA/PVAcテープを、2kgのローラーを用いてステンレス鋼パネル上に積層した。23/50%RHに調節したCTH(恒温恒湿)室における滞留時間は10分であった。剥離強度測定は、180度剥離モードを使用して12インチ/分(約30cm/分)で行った。結果を、5回の測定の平均としてまとめた。

30

#### 【0160】

ステンレス鋼プレートに対するPLA/PVAcテープの180度剥離強度を測定したところ、11oz/in(約12N/dm)であった。剥離試験中、ポリアクリレート接着剤はPLA/PVAcテープバックングによく接着し、ステンレス鋼パネルから接着剤がきれいに剥離されることが観察された。

#### 【0161】

PLA/PVAcテープ(1インチ幅、すなわち、約2.5cm幅)は適合しており、またステンレス鋼プレートによく接着しながらも、例えば、約6インチ(15cm)の直径、すなわち換言すれば3インチ(7.5cm)の曲率半径を有する円に手で湾曲させることによって明らかになるように、横方向に十分に湾曲することができた。

40

#### 【0162】

##### 実施例25 - PLA/PVAcフィルムの調製

約0.029インチ(0.0737cm)の厚さを有する白色のPLA/PVAcフィルムを、EX-23に記載のものと同様の押出成形条件を用いて調製した。フィルムは表7に列挙した組成を有していた。



## 【表 8】

表 7

成分	組成(重量%)
PLA - INGEO 4032D	45.6
PVAc - VINAVIL K70	30
CITROFLEX A-4可塑剤	18
核形成剤- ECOPROMOTE	0.4
白色顔料樹脂	4
Sukano DC S511	2

## 【0163】

10

## フロアマーキングテープの調製

粘着付与され、架橋されたスチレン - ブタジエンゴム系感圧接着剤 (P S A) を剥離ライナー上に溶媒コーティングし、乾燥させた後、室温及び 20 ポンド / 平方インチ (138 キロパスカル) の圧力にて、上述の先に調製した P L A 系フィルムの片面に積層した。得られたテープ物品は、剥離ライナーと、約 0.002 インチ (51  $\mu$ m) の厚さを有するスチレン - ブタジエンゴム系 P S A と、P L A 系バックキングとを順に有していた。

## 【0164】

## 位置保持試験

摩耗したシールコンクリート製工業用床の 1 区画のごみを掃除し、布及びイソプロピルアルコール溶液で洗浄した。2 インチ (5.1 センチメートル) 幅  $\times$  18 インチ (45.7 センチメートル) 長のテープサンプルを、壁に垂直な床に適用した。赤色の油性マジックを使用して、テープの長手方向縁部に沿って床をマークした。

20

## 【0165】

次に、以下のように位置保持試験を行った。1800 ポンド (816.5 kg) のポリエチレン樹脂で満たされた段ボール箱を積んだ、50 ポンド (22.7 kg) の木製パレットを載せた、重量 1040 ポンド (472 kg) の電動フォークリフトを、フロアマーキングテープの上を前後の各方向に 25 回ずつ走らせた。フォークリフトはテープの長手方向縁部に沿ってテープを横切った。合計 50 回の通過を完了した後、パレットを床に降ろし、フォークリフトがテープをその長手方向の縁部に沿って横切った状態で、テープ上にパレットを 1 回押した。これを週に 1 回、7 週間繰り返した。

30

## 【0166】

比較テープ A は、2 インチ (5.1 センチメートル) の幅及び約 60 mil の厚さを有する市販の工業用フロアマーキングテープである。このテープは、ポリビニルクロライドのバックキング及びその上にゴム系接着剤を有していた。これを位置保持特性について試験した。テープサンプルは、7 週間の試験後であってもその位置を保持することが判明した。

## 【0167】

## 実施例 25

上述のように調製したフロアマーキングテープを位置保持特性について試験した。テープサンプルは、7 週間の試験後であってもその位置を保持することが判明した。

40

## 【0168】

実施例 25 は、比較テープ A の好適な代替物であると考えられる。

## 【0169】

## 実施例 26 (EX - 26) P L A / P V A c フィルムの調製

25 mm 二軸押出成形機を熔融ブレンド及びキャストフィルム押出成形に使用した。P L A 4032 樹脂、E C O M P R O M O T E マスターバッチ (P L A 4032 中 20 重量%) 並びに S U K A N O D C S 511 スリッ / プロッキング防止剤及び S U K A N O P L A C C S 513 T i O<sub>2</sub> マスターバッチを一緒に乾式ブレンドし、押出成形機のゾーン 1 内に供給した。ポリビニルアセテート粉末を、第 2 のフィードを用いて押出成形機のゾーン 1 内に供給した。C I T R O F L E X A 4 可塑剤を、押出成形機のゾー

50

ン 3 内に供給した。ポリマー溶融物を、スロットダイを通して押出成形し、4 mil (約 102 mm) 厚のフィルムを形成した。フィルムを、直ちに 70 ° F (21 ° C) の温度を有するキャストホイールと接触させて急冷し、次いでアニールのために 225 ° F ~ 230 ° F (107 ° C ~ 110 ° C) の温度を有するひと続きの加温ロールに通して結晶化させた。アニールされたフィルムをおよそ室温まで冷却した後、コアに巻き付けてロールを形成した。詳細な押出成形条件は表 8 に列挙した。

【表 9】

表 8. フィルム押出成形条件

フィルム組成	INGEO_4032D/SUKANO_PLA CC_S513 TiO <sub>2</sub> / ECOPROMOTE_MA/ SUKANO_DC_S511/ VINNAPAS_UW_25/CITROFLEX A4 (41/10/2.5/2.5/30/14重量%)					
フィルムの厚さ	4mil (約102 μm)					
総供給速度	20lbs/時 (約9.1kg/時)					
ライン速度	11フィート/分 (約3.4m/分)					
押出成形機の温度	ゾーン1	ゾーン2	ゾーン3	ゾーン4	ゾーン5	ゾーン6
	250° F (約121°C)	390° F (約199°C)	390° F (約199°C)	350° F (約177°C)	350° F (約177°C)	350° F (約177°C)
ネックチューブの温度	350° F (約177°C)					
ダイの温度	350° F (約177°C)					
スクリー速度	200RPM					
キャストホイールの温度	70° F (約21°C)					
アニールロールの温度	ロール1	ロール2	ロール3	ロール4	ロール5	
	225° F (約107°C)	230° F (約110°C)	230° F (約110°C)	230° F (約110°C)	230° F (約110°C)	

## 【0170】

## 実施例 27 (EX - 27)

1) 1620 g の 2 - O A、2) 180 g の A A、3) 0.72 g (0.04 phr) の I R G A C U R E 651、及び 4) 36 g の シトロネリルアクリレート (C T A、調製については国際公開第 2014/172185 号 (L i p s c o m b ら) 参照、本明細書に参照により組み込まれる。) を、1 ガロン (3.8 リットル) ジャーに入れて感圧接着剤を調製した。モノマーの混合物を窒素で 10 分間パージし、次いで低強度紫外線に曝露し、コーティング可能プレポリマーシロップを調製した。次に追加の 2.9 g (0.15 phr) の I R G A C U R E 651 を加えた。次いで、プレ接着剤配合物を EX - 26 の P L A / P V A c フィルム上に 2 mil (約 50 μm) の厚さでコーティングし、366 mJ / cm<sup>2</sup> の U V A 光及び 113 mJ / cm<sup>2</sup> の U V C 光に 1 分間曝露することによって窒素下で硬化した。

## 【0171】

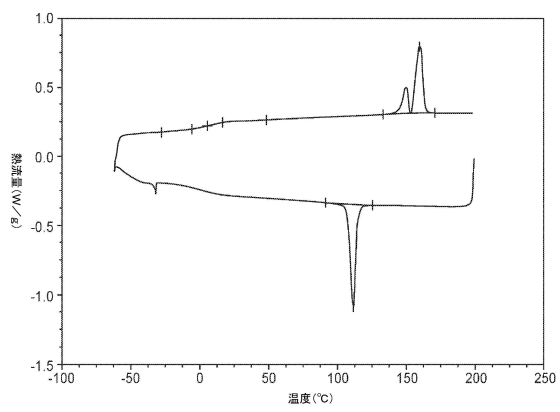
EX - 27 の 180 度剥離強度を測定するために、洗浄と 1 回のアセトンすすぎに続く 3 回のヘプタンすすぎ、及び乾燥によりステンレス鋼 (S S) プレートを準備した。接着テープサンプルを、2.54 cm 幅 × 20 cm 長 (1 インチ × 8 インチ) に切断した。これらのサンプルを、12.7 cm (5 インチ) の長さをプレートに接触させた状態で、露出している接着剤によりステンレス鋼プレートに接着させ、2 kg のゴムローラーの各方向に 2 回通してローラー押圧した。サンプルを 23 / 50 % R H で 15 分間滞留させた後、I M A S S 剥離試験機を用いて、30.5 cm / 分 (12 インチ / 分) の速度で 180 ° の角度にて剥離接着試験を行った。結果はオンス / インチ (o z / i n) で記録され、ニュートン / デシメートル (N / d m) にも換算された。EX - 27 については、結果は表 9 に列挙する通りであった。

【表 10】

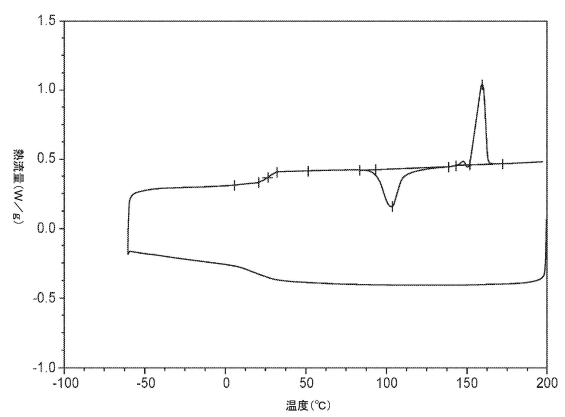
表 9

サンプル	180度剥離強度、 oz/インチ (N/dm)
実施例27	65.74 (71.96)

【図 1】

*Fig. 1*

【図 2】

*Fig. 2*

【図 3】

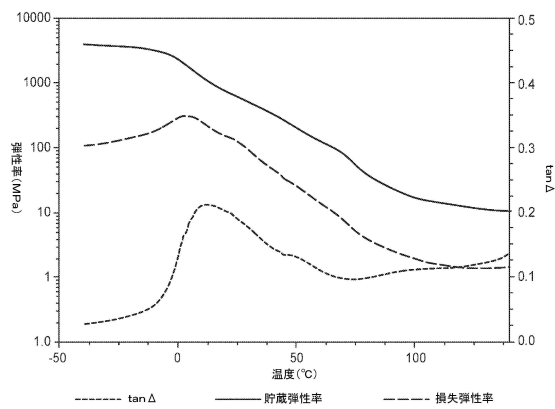


Fig. 3

【図 4】

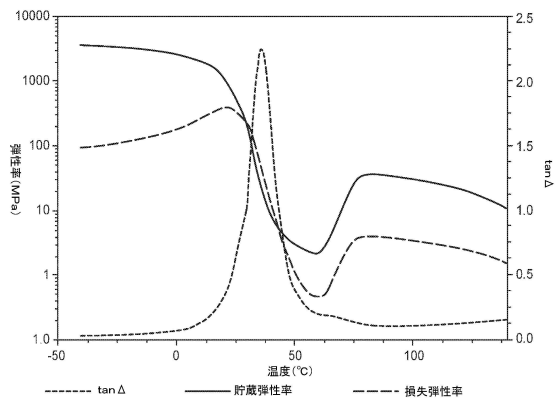


Fig. 4

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<b>C 0 8 L 31/04 (2006.01)</b>		<b>C 0 8 L 31/04</b>		<b>D</b>
<b>B 3 2 B 27/00 (2006.01)</b>		<b>B 3 2 B 27/00</b>		<b>M</b>
<b>B 3 2 B 23/08 (2006.01)</b>		<b>B 3 2 B 23/08</b>		
<b>B 3 2 B 27/36 (2006.01)</b>		<b>B 3 2 B 27/36</b>		
<b>B 3 2 B 27/22 (2006.01)</b>		<b>B 3 2 B 27/22</b>		
<b>C 0 8 L 101/16 (2006.01)</b>		<b>C 0 8 L 101/16</b>		

(31)優先権主張番号 62/352,662

(32)優先日 平成28年6月21日(2016.6.21)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)

- (72)発明者 バートウシアク, ジョセフ ティー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 チョウ, ニン  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 デーン, デリク ジェー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 エムスランダー, ジェフリー オー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 リプスコム, コリーン イー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 セス, ジェイシュリー  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 カールソン, ジェフリー エー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター

審査官 田澤 俊樹

- (56)参考文献 特開2015-120807(JP,A)  
特表2013-510734(JP,A)  
特開2014-001261(JP,A)  
特表2013-515822(JP,A)  
特開2012-192636(JP,A)  
特開2009-107669(JP,A)  
特開2011-006615(JP,A)  
特開2004-034631(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0

C 0 8 L 3 1 / 0 4 , 6 7 / 0 4 , 1 0 1 / 1 6

B 3 2 B 2 3 / 0 8 , 2 7 / 0 0 , 2 7 / 2 2 , 2 7 / 3 6