



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108430766 B

(45) 授权公告日 2020.11.10

(21) 申请号 201680075108.4

(22) 申请日 2016.12.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108430766 A

(43) 申请公布日 2018.08.21

(30) 优先权数据
62/270,746 2015.12.22 US
62/346,760 2016.06.07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/066453 2016.12.14

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/112468 EN 2017.06.29

(73) 专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 J·E·贾诺斯基 C·S·托马斯
A·F·舒尔茨 T·Y·H·怀廷
K·M·莱万多夫斯基
D·D·范斯勒 K·R·里昂
A·L·韦克尔 E·D·布鲁蒂内尔

M·W·科贝 T·J·科贝
R·S·斯蒂尔曼 E·D·肖基
J·W·弗兰克

(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.
B32B 15/082 (2006.01)
B32B 27/06 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/10 (2006.01)
B32B 27/12 (2006.01)
B32B 27/26 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 3/30 (2006.01)
C08J 5/08 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
D06N 3/04 (2006.01)

(56) 对比文件
EP 1038665 A1,2000.09.27

审查员 王丽敏

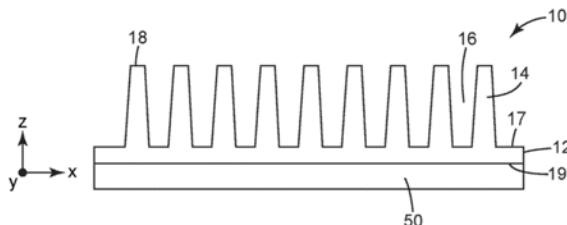
权利要求书2页 说明书27页 附图6页

(54) 发明名称

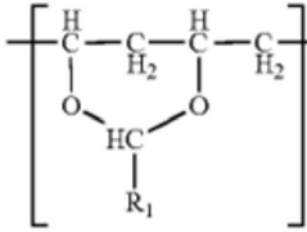
包括结构化层的丙烯酸类膜

(57) 摘要

本发明描述了一种膜,所述膜包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物,其中所述膜包括结构化层。



1. 一种膜,所述膜包含含有(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物的组合物,所述组合物具有通过差示扫描量热法测量的单一相,所述组合物包含具有下式的聚合单元



其中R₁为氢或C1-C7烷基基团;并且

其中所述膜包括结构化层。

2. 根据权利要求1所述的膜,其中所述结构化层包括基膜层和设置在所述基膜层的主表面上的结构,其中所述基膜层和结构包含所述含有(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物的组合物。

3. 根据权利要求2所述的膜,其中所述基膜层与所述结构是一体的。

4. 根据权利要求1所述的膜,其中所述结构化层包括基膜层和设置在所述基膜层的主表面上的结构,其中所述基膜层或所述结构包含所述含有(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物的组合物。

5. 根据权利要求4所述的膜,其中所述基膜层与所述结构不是一体的。

6. 根据权利要求1所述的膜,其中所述结构化层包括基膜层、设置在所述基膜层的主表面上的包含峰和谷的结构、以及至少部分地填充所述谷的填充材料;其中所述基膜层、所述结构或所述填充材料包含所述含有(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物的组合物。

7. 根据权利要求2、4或6所述的膜,其中所述膜包括靠近基膜层的背衬。

8. 根据权利要求7所述的膜,其中所述背衬包含所述含有(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物的组合物。

9. 根据权利要求8所述的膜,其中所述背衬包括基底,所述基底选自聚合物膜、织造或非织造织物、金属箔、泡沫、纸、以及它们的组合。

10. 根据权利要求7所述的膜,其中所述基膜层和/或所述背衬为可适形的聚合物膜。

11. 根据权利要求2、4或6所述的膜,其中所述结构形成装饰性图案。

12. 根据权利要求6所述的膜,其中所述基膜层、所述结构或所述填充材料中的至少一者包含装饰性添加剂、填料或它们的组合。

13. 根据权利要求6所述的膜,其中所述基膜层、所述结构或所述填充材料中的至少一者包含着色剂、遮光剂或它们的组合。

14. 根据权利要求2、4或6所述的膜,其中所述结构提供哑光表面。

15. 根据权利要求7所述的膜,所述膜还包括设置在所述基膜层或所述背衬的相对表面上的粘合剂层。

16. 根据权利要求15所述的膜,其中所述粘合剂层为结构化压敏粘合剂层。

17. 根据权利要求1所述的膜,所述膜还包括设置在所述膜的外暴露表面上的剥离涂层。

18. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜的所述含有(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物的组合物具有至少30°C的T_g。

19. 根据权利要求1所述的膜,其中所述(甲基)丙烯酸类聚合物不是热塑性的。

20. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜的所述含有(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物的组合物包含具有小于0°C的T_g的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元。

21. 根据权利要求20所述的膜,其中所述膜的所述含有(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物的组合物包含至少10重量%的具有小于0°C的T_g的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元。

22. 根据权利要求21所述的膜,其中所述膜的所述含有(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物的组合物包含具有含8个碳原子的烷基基团的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元。

23. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜的所述含有(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物的组合物还包含至少10重量%并且不大于65重量%的极性单体的聚合单元。

24. 根据权利要求23所述的膜,其中极性单体选自酸官能单体、羟基官能单体、含氮单体、以及它们的组合。

25. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜的所述含有(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物的组合物包含聚乙烯醇缩丁醛聚合物。

26. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜的所述含有(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物的组合物还包含多官能交联剂的聚合单元,其中所述交联剂包含选自(甲基)丙烯酸酯、烯基和羟基反应性基团的官能团。

27. 一种制造根据权利要求1-26中任一项所述的膜的方法,所述方法包括:

将聚乙烯醇缩醛聚合物溶解在(甲基)丙烯酸类聚合物的未聚合溶剂单体中,以形成组合物;

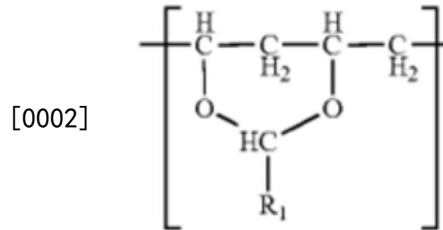
将所述组合物涂覆在基底上;和

通过暴露于辐射来聚合所述组合物。

包括结构化层的丙烯酸类膜

发明内容

[0001] 本发明描述了一种膜,该膜包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物,该聚乙烯醇缩醛聚合物组合物包含具有下式的聚合单元



[0003] 其中R₁为氢或C1-C7烷基基团;并且

[0004] 其中该膜包括结构化层。

[0005] 在一些实施方案中,该结构化层包括基膜层和设置在基膜层的主表面上的结构,其中该基膜层和/或结构包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物。

[0006] 在其它实施方案中,该结构化层包括基膜层、设置在基膜层的主表面上的包含峰和谷的结构、以及至少部分地填充谷的填充材料。在该实施方案中,基膜层和/或结构和/或填充材料包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物。

[0007] 在另一个实施方案中,该膜包括靠近基膜层的背衬。在该实施方案中,基膜层和/或结构和/或填充材料和/或背衬包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物。

附图说明

[0008] 图1示出了包括峰结构的具体化结构化膜的横剖视图;

[0009] 图2示出了包括谷结构的具体化结构化膜的横剖视图;

[0010] 图3示出了包括峰结构的另一个具体化结构化膜的横剖视图;

[0011] 图4示出了包括峰和谷的具体化结构化膜的横剖视图,其中谷还包含填充材料;

[0012] 图5示出了具体化结构化膜的平面图;

[0013] 图6示出了另一个具体化结构化膜的平面图;

[0014] 图7示出了另一个具体化结构化膜的平面图;

[0015] 图8示出了另一个具体化结构化膜的平面图;

[0016] 图9示出了另一个具体化结构化膜的平面图;

[0017] 图10示出了另一个具体化结构化膜的平面图;

[0018] 图11示出了另一个具体化结构化膜的平面图。

具体实施方式

[0019] 本发明描述了包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物的膜。该膜包括结构化层。

[0020] 图1示出了包括结构化层的具体化膜10的横剖视图。该结构化层包括基膜层12和

设置在基膜层12上的结构14的阵列。在该实施方案中,结构14从基膜层12的表面17突出并延伸离开。结构14还从膜的主要相对(例如,平面)表面19突出并延伸离开。结构14可由相对于表面17或xy平面表面19的正z轴坐标限定。此类结构可被表征为峰、柱等等。结构14具有由结构的主表面17和相对的顶表面18之间的距离限定的高度(h)。结构化表面通常包括与(例如,峰)结构14相邻的谷16。当结构化层10是暴露的表面层时,谷填充有空气。

[0021] 图2示出了包括结构化层的另一个具体化膜20的横剖视图。该结构化层包括基膜层22和设置在基膜层22上的结构24的阵列。在该实施方案中,结构24相对于主要(例如,平面)表面29突出到膜中。结构24可被表征为谷、腔等等。结构24可由相对于xy平面表面29的负z轴坐标限定。结构24具有由谷的主表面29和相对的底表面28之间的距离限定的高度(h)。当结构化层是暴露的表面层时,谷填充有空气。

[0022] 在一些实施方案中,结构与基膜层是一体的,如图1和图2所示。在一些实施方案中,如本文所述,结构和基膜层包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物。在一些实施方案中,结构和基膜层包含相同的材料。

[0023] 在一个实施方案中,通过将包含如本文所述的溶剂(甲基)丙烯酸酯单体和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物的组合物施加到结构化剥离衬垫来制备包括与基膜层成一体的结构的膜。施加组合物,使得材料填充剥离衬垫的(例如峰)结构之间的腔,并且已填充腔通过也包含溶剂(甲基)丙烯酸酯单体和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物的基膜层彼此连接。所得膜是结构化剥离衬垫的负型复制品。各种结构化衬垫均可商购获得,诸如从缅因州韦斯特布鲁克的萨佩华伦剥离纸公司(Sappi Warren Release Papers, Westbrooke, ME)商购获得。

[0024] 在其它实施方案中,结构与基膜层不是一体的。

[0025] 例如,图3描绘了包括结构化层的膜30。该结构化层包括基膜层32和设置在基膜层32上的结构34的阵列(例如峰)。界面33在基膜层32和结构34之间的横截面中通常是明显的。

[0026] 在一个实施方案中,由于结构是在单独的步骤中制备而不是与基膜层同时制备,因此结构与基膜层不是一体的。

[0027] 另选地或组合地,由于结构和基膜层包含不同的材料,因此结构与基膜层不是一体的。在一些实施方案中,基膜层包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物,而结构包含不同的材料。在其它实施方案中,结构包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物,而基膜层包含不同的材料。在一些实施方案中,结构和基膜层均包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物,但组合物是不同的。例如,组合物可具有不同颜色、不同不透明度或者不同浓度的特定单体的聚合单元。

[0028] 图3的结构化层也可通过使用结构化衬垫来制备。例如,可将包含第一(例如,自由基)可聚合材料的组合物施加到结构化剥离衬垫,使得第一材料仅填充剥离衬垫的结构之间的腔。然后将第二(例如,自由基)可聚合材料施加到形成基膜层的已填充腔。所得膜是结构化剥离衬垫的负型复制品。

[0029] 图3的结构化表面也可通过在基膜层的表面上提供涂覆有不连续图案的层来形成。所谓不连续意指在xy平面的x和/或y方向上是不连续的。在该实施方案中,如本文所述,基膜层和/或涂覆有不连续图案的层包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物。

[0030] 参考图3,不连续图案化层被示出为四个离散峰结构34。在该实施方案中,涂覆有图案的层在xy平面的x和y方向上都是不连续的,从而提供离散特征,其也可被表征为岛状物。当涂覆有图案的层在x或y方向上是不连续的时,图案可被表征为线性或非线性条带。不连续图案化层的厚度并且因此结构34的平均高度通常为至少1微米、2微米、3微米、4微米或5微米。在一些实施方案中,不连续图案化层的厚度范围至最多10微米、15微米、20微米或25微米。

[0031] 在平面图中,结构可以各种图案布置。当涂覆有图案的层是透明的或者当平面图中结构的长度和宽度足够小时,在没有显微镜的情况下,结构可能不容易看到。然而,较大的结构以及相对于基膜层具有对比色的结构可以容易地看到并用于提供装饰性双色调效果的目的。

[0032] 在一些实施方案中,结构化层是如图1至图3所示的结构化表面层。结构化表面层可被表征为“最外侧”或“暴露”表面层。在此类实施方案中,结构化表面的谷包括空气。

[0033] 在另一个实施方案中,结构化层位于膜的相对主表面之间。

[0034] 图4示出了包括结构化层的另一个具体化膜40的横剖视图。该结构化层包括基膜层42和设置在基膜层42上(并且任选地与该基膜层成一体)的结构44的阵列(例如峰)。结构化表面通常包括与峰结构44相邻的谷46。谷至少部分地被填充并且可被填充材料45完全填充。结构化表面层可被表征为内部结构化表面41,而不是外部结构化表面。在一个实施方案中,如图所示,表面49是非结构化的。在该实施方案中,填充材料可具有等于或大于谷结构的高度的厚度。在另一个实施方案中,填充材料可具有小于谷结构的高度的厚度。在该稍后的实施方案中,填充材料部分地填充谷(未示出),使得表面49被结构化。

[0035] 在该实施方案中,如本文所述,基膜层或结构或填充材料或组合中的至少一者包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物。在一些实施方案中,包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物的透明填充材料设置在具有不同颜色和/或不同不透明度的结构化层的谷中。

[0036] 在一些实施方案中,结构和/或基膜层和/或填充材料包含(例如,自由基)可聚合组合物,该组合物包含(甲基)丙烯酸类聚合物而不含聚乙烯醇缩醛聚合物。

[0037] (甲基)丙烯酸类聚合物组合物可包含至少50重量%、60重量%、70重量%、80重量%或90重量%的一种或多种多官能可自由基聚合单体和/或一旦组合物已被涂覆便可光固化的一种或多种低聚物。可用的多(甲基)丙烯酸酯单体和低聚物包括:

[0038] (a) 二(甲基)丙烯酸酯,诸如1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇单丙烯酸酯单甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、烷氧基化脂族二丙烯酸酯、烷氧基化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸酯二丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸酯二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二丙烯酸酯、羟基新戊醛改性的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸酯四乙二醇酯、三环癸二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯;

[0039] (b) 三(甲基)丙烯酸酯,诸如甘油三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三丙烯酸酯(例如,乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、丙氧基化三丙烯酸酯(例如,丙

氧基化甘油三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯;

[0040] (c) 更高官能度(甲基)丙烯酸酯,诸如双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯和己内酯改性的二季戊四醇六丙烯酸酯。

[0041] 也可采用低聚的(甲基)丙烯酸酯,诸如例如聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯。在一些实施方案中,(例如,自由基)可聚合组合物包含聚(甲基)丙烯酸酯和聚氨酯材料两者,其可被称为“聚氨酯丙烯酸酯”。

[0042] 各种(甲基)丙烯酸酯单体和低聚物可广泛购自供应商,诸如例如宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Company (Exton, Pennsylvania));佐治亚州士麦那的UCB化学公司(UCB Chemicals Corporation (Smyrna, Georgia));和威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin))。

[0043] 在一些实施方案中,结构和/或基膜层和/或填充材料还包含无机氧化物纳米粒子。这些无机氧化物纳米粒子可包含二氧化硅,或可包含氧化物的组合(诸如二氧化硅和氧化铝),或一种类型的氧化物(其上沉积了另一种类型的氧化物)的核(或除金属氧化物之外的材料的核)。可单独或组合的采用各种高折射率无机氧化物纳米粒子,诸如例如氧化锆(“ZrO₂”)、二氧化钛(“TiO₂”)、氧化锑、氧化铝、氧化锡。也可采用混合的金属氧化物。

[0044] 优选将无机纳米粒子用表面处理剂处理。对纳米级粒子进行表面处理可在聚合性树脂中提供稳定分散体。优选地,表面处理使纳米粒子稳定,使得这些粒子很好地分散在可聚合树脂中,并且产生基本上均匀的组合物。此外,可以用表面处理剂对纳米粒子表面的至少一部分进行改性,使得稳定的粒子在固化期间能够与可聚合树脂共聚或反应。掺入表面改性的无机粒子有助于使粒子共价键合到可自由基聚合的(例如单体和/或低聚物)有机组分,由此提供更坚韧并且更均匀的聚合物/粒子网络。

[0045] 一般来讲,表面处理剂具有第一端基和第二端基,第一端基将附接至粒子表面(通过共价键、离子键或强物理吸附作用),第二端基赋予粒子与树脂的相容性和/或在固化期间与树脂反应。表面处理剂的示例包括醇、胺、羧酸、磺酸、磷酸、硅烷和钛酸盐。优选类型的处理剂部分地由金属氧化物表面的化学性质决定。硅烷对于二氧化硅和其它含硅填料来说是优选的。硅烷和羧酸对于金属氧化物诸如氧化锆来说是优选的。表面改性可在与单体混合之后进行或在混合完成后进行。就硅烷而言,优选在硅烷被掺入到树脂中之前使硅烷与粒子或与纳米粒子表面反应。所需的表面改性剂的量取决于若干因素,诸如粒度、粒子类型、改性剂的分子量以及改性剂的类型。一般来讲,优选将大约单层的改性剂附接至粒子的表面。所需的附接过程或反应条件也取决于所用的表面改性剂。对于硅烷而言,优选在酸性或碱性条件下、在高温下表面处理大约1至24小时。表面处理剂诸如羧酸可能不需要高温或较长时间。

[0046] 表面处理剂的代表性实施方案包括诸如例如以下的化合物:异辛基三甲氧基-硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲氧基硅烷、

[0047] 3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲氧基乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲氧基乙氧基硅烷、乙烯基二甲氧基乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三-叔丁氧基硅烷、乙烯基三-异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、巯丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二烷酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸(MEEAA)、 β -羧乙基丙烯酸酯(BCEA)、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸、以及它们的混合物。

[0048] 在一些实施方案中,基膜层包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛树脂,并且结构和/或填充材料包含通常具有比基膜层更高的玻璃化转变温度 T_g 的固化(甲基)丙烯酸类聚合物组合物。在一些实施方案中,结构和/或填充材料的固化组合物的 T_g 大于 40°C 、 45°C 、 50°C 、 55°C 或 60°C 。

[0049] 在其它实施方案中,本文所述的实施方案中的任一项的基膜层可设置在背衬(例如,图1的50)上或(例如用粘合剂)粘结到该背衬上。在该实施方案中,如本文所述,基膜层和/或结构和/或填充材料和/或背衬包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛树脂组合物。

[0050] 基膜层32和/或背衬50可包括多种柔性和非柔性(例如预成型网)基底,包括但不限于聚合物膜、织造或非织造织物、金属箔、泡沫、纸、以及它们的组合(例如金属化聚合物膜)。聚合物膜包括例如聚烯烃诸如聚丙烯(例如,双轴取向)、聚乙烯(例如,高密度或低密度)、聚氯乙烯、聚氨酯、聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯醇缩丁醛、聚酰亚胺、聚酰胺、含氟聚合物、乙酸纤维素、三乙酸纤维素、乙基纤维素以及生物基材料诸如聚乳酸(PLA)。织造或非织造织物可包含合成或天然材料诸如纤维素(例如,薄纸)、棉、尼龙、聚乙烯、人造丝、玻璃、陶瓷材料等等的纤维或原丝。

[0051] 在一些实施方案中,背衬是具有至少90%的可见光透射率的透明膜。在其它实施方案中,背衬是不透明的(例如,白色)或反射性的。

[0052] 在另一个实施方案中,基膜层或第二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来使用。这些金属和/或金属氧化物的层可通过已知方法诸如真空沉积、离子电镀、溅射和CVD(化学气相沉积)形成。金属和/或金属氧化物层的厚度通常为至少5nm、范围至最多100nm或250nm。

[0053] 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)厚度。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。基膜层可具有与背衬相同的厚度。然而,基膜层,特别是当与背衬组合利用时,可小于10微米。在一些实施方案中,基膜层通常为至少250nm、500nm、750nm或1微米。背

衬以及整个膜通常为卷状物的形式,但也可为单个片材的形式。

[0054] 在一些实施方案中,基膜层、背衬和/或整个膜是可适形的。所谓“可适形的”是指膜、基膜层或背衬足够柔软和柔性,使得其适应基底表面上的曲面、凹陷部或突出部,以使得该膜可围绕曲面或突出部进行拉伸,或者可被向下压入凹陷部中而不会使膜破裂或脱层。还希望膜在施加之后不会从基底表面脱层或剥离(称作起泡)。

[0055] 合适的可适形的基膜层和/或背衬包括例如聚氯乙烯(PVC)、增塑聚氯乙烯、聚氨酯、聚乙烯、聚丙烯、含氟聚合物等。其它聚合物共混物还可能是合适的,包括例如热塑性聚氨酯和纤维素酯。

[0056] 在一些实施方案中,可适形的基膜层、背衬和/或整个膜在拉伸之后具有足够的非弹性变形,使得当拉伸时膜不会恢复到其初始长度。在一些实施方案中,基膜层、背衬和/或整个膜在一旦被拉伸至其初始长度的115%之后具有至少5%的非弹性变形。在其它实施方案中,如通过如在2015年12月7日提交的PCT申请PCT/US2015/64215中所述的拉伸形变%测定的基膜层、背衬和/或整个膜的适形性为至少20%、25%或30%。

[0057] 参考图1至图4,基膜层是指与结构接触的膜层,任选地还包括设置在基膜层和结构之间的底漆或粘附促进处理剂。背衬是靠近基膜层的附加层。背衬可与基膜层接触。另选地,底漆、粘附促进处理剂或粘合剂可设置在基膜层和背衬之间。

[0058] 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,以及其它改性的丙烯酸类聚合物。基膜层和/或背衬也可经受粘附促进处理,诸如空气或氮气电晕处理、等离子体、火焰或光化辐射。

[0059] 在一些实施方案中,结构化层的(例如,峰或谷)结构可具有标称相同的高度。在其它实施方案中,结构可具有不止一个高度。当结构具有不止一个高度时,结构化膜的结构可通过平均高度表征。

[0060] 结构的(例如,平均)高度通常在25nm至约1mm、1.5mm或2mm的范围内。具有大于2mm的高度的结构可通过连续涂覆并固化多个层来制备。当结构的(例如,平均)高度小于1微米时,结构可被表征为纳米结构。当结构具有在1微米至小于1mm的(例如,平均)高度时,结构可被表征为微结构。在一些实施方案中,宏观结构的(例如,平均)高度为至少25微米、50微米、100微米、150微米、200微米、250微米、300微米、350微米、400微米或500微米。当结构具有大于1mm的(例如,平均)高度时,结构可被表征为宏观结构。在一些实施方案中,结构具有足够的高度使得可通过触摸来检测结构。

[0061] 可通过任何合适的方式测定结构的高度。例如,可评估结构化膜的横截面,典型地通过使用适当的显微镜来辅助。对于微结构和纳米结构,可使用原子力显微仪(AFM)、共焦扫描激光显微仪(CSLM)或相移干涉仪(PSI),并通常与Wyko表面轮廓仪(Wyko Surface Profiler)结合,以确定结构的长度、宽度以及峰或谷高度。根据结构化表面的复杂性评估合适的样品大小或样品数量。

[0062] 结构可被表征为具有由平面图中的最长尺寸限定的长度和由平面图中的最短尺寸限定的宽度。因此,长度和宽度可由x轴和y轴的坐标来限定。结构的宽度和长度可变化。如前所述,结构的长度和宽度可满足与结构的高度相同的参数。然而,长度和宽度不受限于或仅受限于用于制造膜的输入材料的大小诸如结构化衬垫的大小,或受限于制造设备的大

小。在一些实施方案中,结构在平面图中具有范围至最多10cm、20cm、30cm、40cm或50cm的长度。在一些实施方案中,结构在平面图中具有范围至最多2mm、3mm、4mm或5mm的宽度。

[0063] 图5至图9描绘了包括结构化层的一些例示性(例如,装饰性)膜的平面图的黑白影印件。结构以实际大小描绘,具有足够的长度和宽度,使得结构在距离约1m的正常视野中的一个中易于看到。

[0064] 图5可被表征为包括设置在白色基膜层上的多个以黑色描绘的菱形峰结构。结构化表面包括不同大小的菱形峰结构的阵列,最小的菱形峰具有约1mm的长度,并且最大的菱形峰具有约5mm的长度。菱形峰结构具有标称相同的高度,如可由横截面分析确定的。高度可在从约1微米至约1mm的范围内。菱形峰结构以重复长度长于所描绘的样品大小的重复图案布置。

[0065] 图6可被表征为包括设置在形成图案的白色基膜层上的以黑色描绘的多个重叠的圆形峰结构。圆形峰结构具有相同的大小,具有约7mm的直径。圆形峰结构具有标称相同的高度,如可在横截面中确定的。高度可在约1微米至约1mm的范围内。圆形峰结构以重复图案布置。

[0066] 图7可被表征为包括设置在形成图案的白色基膜层上的以黑色描绘的多个线形峰结构。结构化表面包括具有相同宽度(即,约1mm)的线形峰结构的阵列。线形峰结构的长度可在几毫米至约9cm的范围内。线形峰结构具有约1mm的标称相同高度,如可在横截面中确定的。线形峰结构以重复长度长于所描绘的样品大小的重复图案布置。

[0067] 图8可被表征为包括设置在形成图案的白色基膜层上的以黑色描绘的多个峰结构。峰结构具有约3mm的长度和宽度,并且具有约250微米的标称相同高度,如可在横截面中确定的。峰结构以重复图案布置。

[0068] 图9可被表征为包括多个以黑色描绘的矩形峰结构。峰之间的谷已填充有白色填充材料。矩形峰结构具有3mm的长度和约2mm的宽度,并且具有约250微米的标称相同高度,如可在横截面中确定的。多个峰结构形成由以重复图案布置的白色填充材料分离的对角线之字形条带。

[0069] 图10至图11描绘了包括结构化层的一些例示性膜的放大平面图。

[0070] 图10可被表征为包括设置在形成图案的灰色基膜层上的以白色描绘的多个峰结构。峰结构是在平面图中具有约0.75mm的平均长度和宽度的五边形,并以重复图案布置。

[0071] 图11是包括峰微结构的随机图案的例示性哑光表面,其大小在约5微米至10微米的范围内。

[0072] 如图5至图9所示,结构化膜的结构可具有各种形状和大小。结构可以各种规则或随机图案布置,这些图案可以是重复图案或非重复图案。尽管结构化膜以黑色和白色示出,但结构化膜可具有相同的颜色,有相同颜色的暗度变化,或者可包括各种对比色组合。在一些实施方案中,结构和/或基层膜包含装饰性添加剂,诸如闪光剂。

[0073] 包括结构化层的另一种具体化膜是哑光膜。与等量的光泽膜相比,哑光膜通常具有更低的透射率和更高的雾度值。例如,如根据ASTM D1003测量,雾度一般为至少5%、6%、7%、8%、9%或10%。另外,如根据ASTM D 2457-03在60°下测量时,光泽表面通常具有至少130的光泽度;而哑光表面具有小于120的光泽度。哑光膜的表面也可通过表面粗糙度来表征。平均表面粗糙度Ra通常为至少50nm、75nm、100nm或更大。

[0074] 存在若干用于获得哑光膜的方法。例如,哑光涂层可通过加入哑光粒子而制得,诸如在US 6,778,240中所述。在该实施方案中,如本文所述,哑光涂层通常被施加到包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物的膜背衬上。结构包含哑光粒子并且基膜层包含涂层的(例如,固化的)聚合物粘结剂。如前所述,(例如固化的)聚合物粘结剂还可包含如本文所述的(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物或其它(例如,自由基)可聚合组合物。

[0075] 在另一方法中,能够将膜的表面变粗糙或纹理化以提供哑光表面。根据美国专利5,820,957;“可通过多种纹理化材料、表面或方法中的任一者赋予抗反射膜的纹理化表面。纹理化材料或表面的非限制性示例包括:具有糙面精整层的膜或衬垫、微压纹膜、含有所需纹理化图案或模板的微复制工具(诸如在W02010/141345中所述;以引用方式并入本文)、套管或束带、辊诸如金属辊或橡胶辊、或橡胶涂覆的辊。”

[0076] 在一个实施方案中,可通过聚合包含(甲基)丙烯酸酯溶剂单体和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物的组合物来赋予哑光表面,同时组合物与具有哑光结构化表面的衬垫接触。

[0077] 包括结构化层的另一例示性膜是干井膜(stem-well film),如在同一日期提交的77412US002中进一步描述的;这些专利以引用方式并入本文。

[0078] 参考图1,干膜(stem film)的结构14可被表征为“柱”,每个柱具有通常为圆形横截面的圆锥形形状。井膜(well film)是干膜的负型复制品。

[0079] 结构14可具有各种横截面形状,诸如例如圆形、椭圆形、正方形、多边形诸如六边形等。结构14可以是如图1所示的锥形。拔模角是侧表面146和柱结构14的z轴之间的夹角。在一些实施方案中,该拔模角不大于 30° 、 15° 、 10° 、 8° 或 5° 。在一些实施方案中,该拔模角为至少 0.5° 、 1° 、 2° 或 3° 。

[0080] 柱14具有高度“H”,该高度是相应柱14的第一端部17和第二端部18之间的纵向距离。第一端部17和第二端部18分别具有第一端部宽度“W1”和第二端部宽度“W2”。第一宽度“W1”和第二端部宽度“W2”是相应横向平面中(例如柱)结构14的横截面的代表性横向尺寸。结构14各自具有锥形形状,使得W1大于对应的W2。结构14的高度可范围至最多500微米、800微米、1mm或2mm。在一些实施方案中,结构具有范围至最多10微米、20微米、30微米、40微米、50微米或100微米的高度。平均端部宽度 $(W1+W2)/2$ 可以是例如至少5微米、10微米、20微米、30微米、40微米或50微米。平均端部宽度 $(W1+W2)/2$ 可例如范围至最多200微米、300微米、400微米或500微米,并且在一些实施方案中最多1mm。

[0081] 结构14的纵横比可被定义为平均纵向尺寸(例如,沿着大致垂直于膜10的方向)和平均横向尺寸(例如,沿着大致平行于膜10的横向平面内方向)之间的比率。结构14具有可由 $H/((W1+W2)/2)$ 定义的纵横比。在一些实施方案中,纵横比 $H/((W1+W2)/2)$ 可为例如0.5或更大、1或更大、或者2或更大。在一些实施方案中,纵横比 $H/((W1+W2)/2)$ 可为例如10或更小、8或更小、或6者或更小。在一些实施方案中,纵横比 $H/((W1+W2)/2)$ 可介于0.5和6之间。

[0082] 结构14的阵列在基部12上以二维方式布置成行和列。结构14是离散的并且通过它们之间的连续腔16彼此分开。柱结构14的针密度被定义为基部12上单位面积的结构数量。在一些实施方案中,针密度可以是50针/平方英寸(ppi)或更大、100ppi或更大、500ppi或更大、或者1000ppi或更大。针密度可以是20,000ppi或更小、10,000ppi或更小、5000ppi或更小、或者3000ppi或更小。在一些实施方案中,针密度可介于100ppi和10,000ppi之间。

[0083] 该膜包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物。在一些实施方案中,基膜层包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物。在其它实施方案中,结构包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物。在另一个实施方案中,结构和基膜层均包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物。在另一个实施方案中,包含峰和谷的第一结构化层还包含设置在谷中的填充材料。在该实施方案中,第一结构化层和/或填充材料的基膜层和/或结构包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物。当第一结构化层和填充材料均包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物时,组合物通常是不同的。例如,通过包含足够的填料和/或颜料,第一结构化层可以是不透明的;而填充材料可以是透明的。在其它实施方案中,基膜层设置在背衬上。在该实施方案中,背衬可包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物。

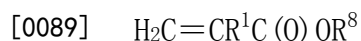
[0084] 在即将进行的讨论中,术语“膜”是指包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物中的一个或多个特定层,即基膜层、结构、填充材料或背衬膜或层。

[0085] 该膜包含衍生自(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

[0086] 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。

[0087] 该膜包含一种或多种低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具有不大于0℃的T_g的(甲基)丙烯酸酯单体。在一些实施方案中,低T_g单体具有不大于-5℃、或不大于-10℃的T_g。这些均聚物的T_g通常大于或等于-80℃、大于或等于-70℃、大于或等于-60℃、或者大于或等于-50℃。

[0088] 低T_g单体可具有下式



[0090] 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。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。

[0091] 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、2-甲基丙烯酸丁酯、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。

[0092] 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。

[0093] 在一些实施方案中,该膜包含具有含6至20个碳原子的烷基基团的至少一种低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个碳原子的烷基基团。示例性单体包括但不限于(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸异癸酯和(甲基)丙烯酸月桂酯。在一些实施方案中,该单体为(甲基)丙烯酸与衍生自可再生来源的醇的酯,诸如(甲基)丙烯酸2-辛酯。

[0094] 基于聚合单元(即不包括无机填料或其它添加剂)的总重量,该膜通常包含至少10重量%、15重量%、20重量%或25重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯低T_g单体(例如具有小于0℃的T_g)的聚合单元。如本文所用,聚合单元的重量%是指基于(甲基)丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物和(当存在时)交联剂的总重量的重量%。基于聚合单元的总重量,该膜通常包含不大于60重量%、55重量%、50重量%、45重量%或40重量%的具有小于0℃的T_g的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元。

[0095] 在其它实施方案中,基于(甲基)丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物和(当存在时)交联剂的聚合单元的总重量,该膜(例如结构和/或填充材料)包含小于10重量%的具有小于0℃的T_g的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元。例如,具有小于0℃的T_g的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元的最小浓度可为0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%或9重量%。

[0096] 当该膜不含未聚合组分诸如无机填料和添加剂时,指定聚合单元的重量%与总组合物中存在的此类聚合单元的重量%大致相同。然而,当组合物包含未聚合组分诸如无机填料或其它不可聚合添加剂时,总组合物可包含基本上较少的聚合单元。一般来讲,不可聚合添加剂的总量可范围至最多25重量%。因此,在包含此类不可聚合添加剂的膜的情况下,根据此类添加剂的总浓度,指定聚合单元的浓度可减少多达5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%。例如,当该膜包含20重量%的无机填料时,低T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的浓度可为少20%,即至少8重量%、12重量%等。

[0097] 当反应形成具有大于0℃的T_g的均聚物时,该膜通常包含至少一种(例如非极性)高T_g单体,即(甲基)丙烯酸酯单体。高T_g单体通常具有大于5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃或40℃的T_g。

[0098] 在典型的实施方案中,该膜包含至少一种高T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体,这些高T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体包括例如丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸硬脂酸酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸3,3,5,5-四甲基环己酯、丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸丙酯或组合。

[0099] 在一些实施方案中,基于聚合单元的总重量(即,不包括无机填料或其它添加剂),该膜包含至少1重量%、2重量%或3重量%至最多35重量%或40重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,该单体具有大于40℃、50℃、60℃、70℃或80℃的T_g。在一些实施方案中,该膜包含不大于30重量%、25重量%、20重量%或10重量%的高T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元。另外,在一些实施方案中,该膜包含小于1.0重量%、0.5重量%、0.1重量%的高T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元或不含该聚合单元。

[0100] 在其它实施方案中,基于(甲基)丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物和(当存在时)交联剂的聚合单元的总重量,该膜(例如结构和/或填充材料)包含大于40重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,该单体具有大于40℃的T_g。例如,具有大于40℃的T_g的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元的最大浓度可为50重量%、60重量%、70重量%、80重量%或90重量%。

[0101] 各种单体的均聚物的T_g是已知的并且在各种手册中有所报道。一些例示性单体的

Tg也在2015年12月7日提交的PCT申请PCT/US2015/64215中报道;其以引用方式并入本文中。

[0102] 在典型的实施方案中,该膜还包含至少10重量%、15重量%或20重量%并且不大于65重量%的极性单体的聚合单元。此类极性单体通常有助于使聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物与高和低Tg(甲基)丙烯酸烷基酯溶剂单体相容。极性单体通常具有大于0°C的Tg,但Tg可小于高Tg单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体。

[0103] 代表性的极性单体包括例如酸官能单体、羟基官能单体、含氮单体、以及它们的组合。

[0104] 在一些实施方案中,该膜包含酸官能单体(高Tg单体的子集)的聚合单元,其中酸官能团可以是酸本身,诸如羧酸,或者一部分可以是其盐,诸如碱金属羧酸盐。可用的酸官能单体包括但不限于选自以下的那些:烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸、以及它们的混合物。此类化合物的示例包括选自以下的那些:丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、油酸、(甲基)丙烯酸 β -羧乙酯、甲基丙烯酸2-磺乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、乙烯基膦酸、以及它们的混合物。

[0105] 在一些实施方案中,该膜包含0.5重量%至最多20重量%或25重量%的酸官能单体诸如丙烯酸的聚合单元。在一些实施方案中,该膜包含至少1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的酸官能单体的聚合单元。在其它实施方案中,该膜组合物包含小于1.0重量%、0.5重量%、0.1重量%的酸官能单体的聚合单元或不含该聚合单元。

[0106] 在一些实施方案中,该膜包含非酸官能极性单体。

[0107] 一类非酸官能极性单体包括含氮单体。代表性的示例包括N-乙烯基吡咯烷酮;N-乙烯基己内酰胺;丙烯酰胺;单-或二-N-烷基取代的丙烯酰胺;叔丁基丙烯酰胺;二甲氨基乙基丙烯酰胺;和N-辛基丙烯酰胺。在一些实施方案中,该膜包含至少0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的含氮单体的聚合单元,并且通常不大于25重量%或30重量%。在其它实施方案中,该膜包含小于1.0重量%、0.5重量%、0.1重量%的含氮单体的聚合单元或不含该聚合单元。

[0108] 另一类非酸官能极性单体包括烷氧基官能(甲基)丙烯酸酯单体。代表性示例:(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、2-(甲氧基乙氧基)乙基、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯以及聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯。

[0109] 在一些实施方案中,该膜包含至少0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的烷氧基官能(甲基)丙烯酸酯单体的聚合单元,并且通常不大于30重量%或35重量%。在其它实施方案中,该膜包含小于1.0重量%、0.5重量%、0.1重量%的烷氧基官能(甲基)丙烯酸酯单体的聚合单元或不含该聚合单元。

[0110] 优选的极性单体包括丙烯酸、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯;N,N-二甲基丙烯酰胺以及N-乙烯基吡咯烷酮。该膜通常包含至少10重量%、15重量%或20重量%并且通常不大于65重量%、60重量%、55重量%、50重量%或45重量%的量的极性单体的聚合单元。

[0111] 该膜可任选地包含乙烯基单体,这些乙烯基单体包括乙烯基酯(例如,乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯)、苯乙烯、取代的苯乙烯(例如, α -甲基苯乙烯)、乙烯基卤化物以及它们的混合物。如本文所用,乙烯基单体不包括极性单体。在一些实施方案中,该膜包含至少0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%并且通常不大于10重量%的乙烯基单

体的聚合单元。在其它实施方案中,该膜包含小于1.0重量%、0.5重量%、0.1重量%的乙烯基单体的聚合单元或不含该聚合单元。

[0112] 在一些有利的实施方案中,(甲基)丙烯酸类聚合物的聚合单元含有脂族基团并且缺少芳族部分。

[0113] 在典型的实施方案中,一种或多种溶剂单体被聚合以形成无规的(甲基)丙烯酸类聚合物共聚物。

[0114] 本发明中利用的聚乙烯醇缩醛聚合物例如通过将聚乙烯醇与醛反应来获得,如本领域已知并且在先前引用的2015年12月7日提交的PCT/US2015/64215中更详细地描述。聚乙烯醇缩醛聚合物通常是无规共聚物。然而,嵌段共聚物和递变嵌段共聚物可提供与无规共聚物类似的益处。

[0115] 聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)的含量通常在聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物的65重量%至最多90重量%的范围内。在一些实施方案中,聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)的含量在约70重量%或75重量%至最多80重量%或85重量%的范围内。聚乙烯醇的含量通常在聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物的约10重量%至30重量%的范围内。在一些实施方案中,聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物的聚乙烯醇的含量在约15重量%至25重量%的范围内。聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物的聚乙酸乙烯酯的含量可以是零或在聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物的1重量%至8重量%的范围内。在一些实施方案中,聚乙酸乙烯酯的含量在约1重量%至5重量%的范围内。

[0116] 在一些实施方案中,醛的烷基残基包含1至7个碳原子。在其它实施方案中,醛的烷基残基包含3至7个碳原子,诸如在丁醛($R_1=3$)、己醛($R_1=5$)、正辛醛($R_1=7$)的情况下。在这些醛中,最常利用丁醛,也称为醛醛(butanal)。聚乙烯醇缩丁醛(“PVB”)聚合物可以商品名“Mowital™”从可乐丽公司(Kuraray)商购获得并且以商品名“Butvar™”从首诺公司(Solutia)商购获得。

[0117] 在一些实施方案中,聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物具有在约60°C至最多约75°C或80°C范围内的T_g。在一些实施方案中,聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物的T_g为至少65或70°C。当在制备聚乙烯醇缩醛聚合物中使用其它醛诸如正辛醛时,T_g可小于65°C或60°C。聚乙烯醇缩醛聚合物的T_g通常为至少35°C、40°C或45°C。当聚乙烯醇缩醛聚合物具有小于60°C的T_g时,与利用聚乙烯醇缩丁醛聚合物的那些相比,可在膜中采用较高浓度的高T_g单体。当在制备聚乙烯醇缩醛聚合物中使用其它醛诸如乙醛时,T_g可大于75°C或80°C。当聚乙烯醇缩醛聚合物具有大于70°C的T_g时,与利用聚乙烯醇缩丁醛聚合物的那些相比,可在膜中采用较高浓度的低T_g单体。

[0118] 在一些实施方案中,聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物通常具有至少10,000g/mol或15,000g/mol并且不大于150,000g/mol或100,000g/mol的平均分子量(M_w)。在一些有利的实施方案中,聚缩醛(例如,PVB)聚合物具有至少20,000g/mol;25,000g/mol;30,000g/mol、35,000g/mol并且通常不大于75,000g/mol的平均分子量(M_w)。

[0119] 在一些实施方案中,基于(甲基)丙烯酸酯聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物和(当存在时)交联剂的聚合单元的总重量,该膜包含5重量%至30重量%的聚乙烯醇缩醛聚合物诸如聚乙烯醇缩丁醛。在一些实施方案中,该膜包含至少10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%、或15重量%的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物。在一些实

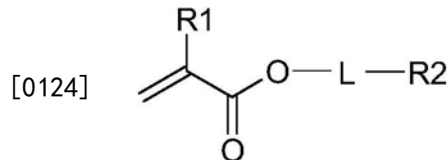
施方案中,该膜包含不大于25重量%或20重量%的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物。当该膜包含具有小于50,000g/mol的平均分子量(Mw)的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物时,该膜可包含更高浓度的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物,诸如35重量%或40重量%。因此,该膜和组合物通常包含少量聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)树脂与主要量的(甲基)丙烯酸类聚合物的组合。(甲基)丙烯酸类聚合物的量通常为该膜的至少50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%或95重量%。

[0120] 在其它实施方案中,基于(甲基)丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物和(当存在时)交联剂的聚合单元的总重量,该膜(例如结构和/或填充材料)包含小于5重量%的聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物。例如,聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)聚合物的最小浓度可以是0.5重量%、1重量%、1.5重量%、2重量%、1.5重量%、3重量%、3.5重量%、4重量%、或4.5重量%。

[0121] 在一些实施方案中,该膜包含聚合交联剂单元。在一些实施方案中,交联剂为能够使(甲基)丙烯酸类聚合物的聚合单元交联的多官能交联剂,诸如在包含选自(甲基)丙烯酸酯、乙烯基和烯基(例如,C₃-C₂₀烯烃基团)的官能团的交联剂;以及氯化三嗪交联化合物的情况下。

[0122] 可用的(例如,脂族)多官能(甲基)丙烯酸酯的示例包括但不限于二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯和四(甲基)丙烯酸酯,诸如1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯二(甲基)丙烯酸酯和丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯以及它们的混合物。

[0123] 在一个实施方案中,交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和烯烃基团。烯烃基团包含至少一个烯不饱和基团。交联单体可具有下式



[0125] R1为H或CH₃,

[0126] L为任意的连接基团;并且

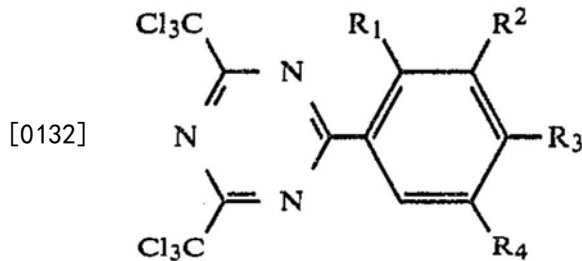
[0127] R2为烯烃基团,该烯烃基团为任意地被取代的。

[0128] 丙烯酸二氢环戊二烯基酯为此类交联单体的一个示例。这种类型的包含C₆-C₂₀烯烃的其它交联单体在W02014/172185中有所描述。

[0129] 在其它实施方案中,交联单体包含选自烯丙基、甲代烯丙基、或它们的组合的至少两个末端基团。烯丙基基团具有结构式H₂C=CH-CH₂-。它由附接至乙烯基基团(-CH=CH₂)的亚甲基桥(-CH₂-)组成。类似地,甲代烯丙基基团为具有结构式H₂C=C(CH₃)-CH₂-的取代基。术语(甲基)烯丙基包括烯丙基和甲代烯丙基基团两者。这种类型的交联单体在PCT公开W02015/157350中有所描述。

[0130] 在一些实施方案中,该膜可包含含有乙烯基基团的多官能交联剂,诸如在1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的情况下。

[0131] 三嗪交联化合物可具有下式。



[0133] 其中该三嗪交联剂的 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地为氢或烷氧基基团，并且 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的1至3个为氢。烷氧基基团通常具有不大于12个碳原子。在有利的实施方案中，烷氧基基团独立地为甲氧基或乙氧基。一种代表性物质为2,4,-双(三氯甲基)-6-(3,4-双(甲氧基)苯基)-三嗪。此类三嗪交联化合物在U.S. 4,330,590中进一步描述。

[0134] 在其它实施方案中，交联剂包含羟基反应性基团，诸如异氰酸酯基团，该羟基反应性基团能够使(甲基)丙烯酸类聚合物(例如，HEA)的烷氧基基团或聚乙烯醇缩醛(PVB)的聚乙烯醇基团交联。可用的(例如，脂族)多官能异氰酸酯交联剂的示例包括六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯以及它们的衍生物和预聚合物。

[0135] 可采用交联剂中的两种或更多种的各种组合。

[0136] 当存在时，基于(甲基)丙烯酸酯聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如，缩丁醛)聚合物和交联剂的聚合单元的总重量，交联剂通常以至少0.5重量%、1.0重量%、1.5重量%或2重量%、范围至最多5重量%或10重量%的量存在。因此，该膜包含此类量的聚合交联剂单元。

[0137] 在其它实施方案中，基于(甲基)丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如缩丁醛)聚合物和(当存在时)交联剂的聚合单元的总重量，该膜(例如结构和/或填充材料)包含大于10重量%的聚合交联剂单元。例如，聚合交联剂单元的最大浓度可范围至最多50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、或80重量%。

[0138] 该膜可通过各种技术来聚合，但是优选地通过无溶剂辐射聚合来聚合，包括使用电子束、伽马辐射并且尤其是紫外光辐射的过程。在此(例如，紫外光辐射)实施方案中，通常几乎不利用或不利用甲基丙烯酸酯单体。因此，该膜包含零或不大于10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%、5重量%、4重量%、3重量%、2重量%或1重量%的具有甲基丙烯酸酯基团的单体的聚合单元。一种制备本文所述的膜的方法包括将聚乙烯醇缩醛(例如，PVB)聚合物溶解在(甲基)丙烯酸类聚合物的一种或多种未聚合溶剂单体中，从而形成足够粘度的可涂覆组合物。

[0139] 另一种方法包括使一种或多种溶剂单体部分地聚合以产生包含溶解在一种或多种未聚合溶剂单体中的溶质(甲基)丙烯酸类聚合物的浆料组合物。

[0140] 可在部分聚合(甲基)丙烯酸类聚合物的一种或多种单体之前和/或之后，添加聚乙烯醇缩醛(例如，PVB)聚合物。在该实施方案中，可涂覆组合物包含部分地聚合的(例如，(甲基)丙烯酸烷基酯)溶剂单体和聚乙烯醇缩醛(例如，PVB)聚合物。然后，将可涂覆组合物涂覆在合适的基底上并且进一步聚合。

[0141] 可涂覆组合物的粘度在25°C下通常为至少1,000cps或2,000cps、范围至最多100,000cps。在一些实施方案中，粘度不大于75,000cps;50,000cps、或25,000cps。将可涂覆组合物涂覆在合适的基底诸如剥离衬垫上，并且通过暴露于辐射来聚合。

[0142] 该方法可形成比可通过将预聚合的(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛(例

如,PVB) 聚合物溶剂共混来使用的更高分子量的(甲基)丙烯酸类聚合物。更高分子量的(甲基)丙烯酸类聚合物可增加链缠结的量,从而增加内聚强度。另外,交联之间的距离可随高分子(甲基)丙烯酸类聚合物而变大,这允许相邻(例如,膜)层的表面上的润湿度增加。

[0143] 组合物的分子量可甚至通过包含交联剂而进一步增加。

[0144] 高分子量(甲基)丙烯酸类聚合物以及该膜具有至少20重量%、25重量%、30重量%、35重量%或40重量%的凝胶含量(如根据利用四氢呋喃(THF)的实施例中所描述的凝胶含量测试方法(Gel Content Test Method)所测量的)。在一些实施方案中,凝胶含量为至少45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或95%。凝胶含量通常小于100%、99%或98%。当(甲基)丙烯酸类聚合物具有高凝胶含量时,它通常不是热塑性的。

[0145] 聚合优选地在不存在不可聚合的有机溶剂诸如乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃的情况下进行,这些溶剂与溶剂单体和聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)的官能团不反应。溶剂影响聚合物链中不同单体的掺入速率,并且由于溶液的聚合物凝胶或析出物一般导致较低的分子量。因此,该膜和可涂覆组合物可不含不可聚合的有机溶剂。

[0146] 可用的光引发剂包括:安息香醚,诸如安息香甲醚和安息香异丙醚;取代的苯乙酮诸如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光引发剂购自(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-(O-乙氧基-羰基)肟;单-或双-丙烯酸酰氧化膦,诸如IRGANOX 819或LUCIRIN TPO。

[0147] 优选的光引发剂是发生Norrish I裂解以生成自由基的光活性化合物,该自由基可通过对丙烯酸类的双键加成来引发。光引发剂可在聚合物(例如,浆料)已形成之后添加至待涂覆的混合物,即可添加光引发剂。此类可聚合的光引发剂例如在U.S. 5,902,836和5,506,279(Gaddam等人)中有所描述。

[0148] 此类光引发剂通常以0.1重量%至1.0重量%的量存在。当光引发剂的消光系数较低时,可实现相对厚的涂层。

[0149] 可使用常规的涂覆技术将基膜层、结构和/或背衬的组合物涂覆在结构化或非结构化的剥离衬垫上。例如,可通过诸如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂和模具涂覆的方法来施加这些组合物。涂层厚度可变化。组合物可具有用于随后涂覆的任何所需的浓度,但通常在(甲基)丙烯酸类溶剂单体中为5重量%至30重量%、35重量%或40重量%的聚乙烯醇缩醛聚合物固体。可通过进一步稀释可涂覆组合物来实现所期望的浓度。涂层厚度可根据所期望的(例如,辐射)固化膜的厚度而变化。

[0150] 如前所述,在固化之前,涂覆的(例如结构化的)剥离衬垫可与基膜层或背衬接触。

[0151] 膜组合物和光引发剂可用在280纳米至425纳米的波长范围内具有UVA最大值的活化UV辐射照射,以使一种或多种单体组分聚合。UV光源可具有各种类型。低光强度源诸如黑光灯通常提供在0.1mW/cm²或0.5mW/cm²(毫瓦每平方厘米)至10mW/cm²范围内的强度(如根据由美国国家标准与技术研究院(United States National Institute of Standards and Technology)批准的程序,如例如用由弗吉尼亚州斯特林的电子仪表与技术公司(Electronic Instrumentation & Technology, Inc. (Sterling, VA))制造的UVIMAP UM 365L-S辐射计来测量)。高光强度源通常提供大于10mW/cm²、15mW/cm²或20mW/cm²、范围至最

多450mW/cm²或更大的强度。在一些实施方案中,高强度光源提供高达500mW/cm²、600mW/cm²、700mW/cm²、800mW/cm²、900mW/cm²或1000mW/cm²的强度。用以使一种或多种单体组分聚合的UV光可由各种光源诸如发光二极管(LED)、黑光灯、中压汞灯等或它们的组合来提供。一种或多种单体组分也可用如购自融合紫外线系统公司(Fusion UV Systems Inc.)的更高强度光源来聚合。用于聚合和固化的UV曝光时间可根据所使用的一种或多种光源的强度而变化。例如,用低强度光源进行完全固化可用在约30秒至300秒范围内的曝光时间完成;而用高强度光源进行完全固化可用在约5秒至20秒的较短曝光时间完成。用高强度光源进行部分固化通常可用在约2秒至约5秒或10秒的曝光时间完成。

[0152] 在一些实施方案中,基膜层是透明的,其具有至少90%的可见光透射率。在一些实施方案中,基膜层以及(甲基)丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)和(当存在时)交联剂的组合物是透明的,其如根据实施例中描述的测试方法所测量的具有至少90%、91%、92%、93%、94%或95%的可见光透射率。在一些实施方案中,清晰度为至少90%、91%、92%、93%、94%或95%。透射率和清晰度通常小于100%。在一些实施方案中,雾度小于15%或10%。在一些实施方案中,雾度小于9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%或2%。雾度可为至少0.5%。

[0153] 在其它实施方案中,基膜层可以是不透明的(例如白色)或反光的。

[0154] 该膜可任选地含有一种或多种常规添加剂。添加剂包括例如抗氧化剂、稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂、加工助剂、抗静电剂、着色剂、抗冲击助剂、填料、消光剂、阻燃剂(例如,硼酸锌)等等。填料或颜料的一些示例包括无机氧化物材料,诸如氧化锌、二氧化钛、二氧化硅、炭黑、碳酸钙、三氧化铋、金属粉末、云母、石墨、滑石、陶瓷微球、玻璃或聚合物珠或泡、纤维、淀粉等等。

[0155] 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,添加剂的浓度可为总膜组合物的范围至最多40重量%、45重量%、50重量%、55重量%或约65重量%。

[0156] 在一些实施方案中,该膜不含增塑剂、增粘剂以及它们的组合。在其它实施方案中,膜组合物包含不大于总组合物的5重量%、4重量%、3重量%、2重量%或1重量%的量的增塑剂、增粘剂以及它们的组合。从拉伸强度的角度来看,不添加大量的增粘剂或增塑剂是优选的。

[0157] 在一些实施方案中,膜组合物包含热解法二氧化硅。(例如,热解法)二氧化硅的浓度可变化。在一些实施方案中,膜组合物包含至少0.5重量%或1.0重量%的(例如,热解法)二氧化硅。

[0158] 可使用各种技术来表征该膜。虽然共聚物的T_g可通过使用福克斯公式(Fox equation)基于组成单体的T_g和它们的重量百分比来估计,但是福克斯公式并不考虑可致使T_g偏离所计算的T_g的相互作用,诸如不相容性。所描述的膜和组合物的T_g是指中点T_g,如通过差示扫描量热法(DSC)根据先前引用的2015年12月7日提交的PCT申请PCT/US2015/64215中描述的测试方法测量的。当膜和(例如辐射)固化组合物包含具有大于150°C的T_g的单体时,DSC测试温度的上限被选择为高于最高T_g单体的上限。如通过DSC测量的中点T_g比如通过动态力学分析(DMA)在10Hz的频率和3°C/min的速率下测量的峰值温度低10°C至12

℃。因此,如根据DSC测量的60℃的T_g等同于当根据如刚刚描述的DMA测量时的70℃至72℃。

[0159] 该膜和(例如,辐射)固化组合物的T_g通常为至少20℃、25℃或30℃、范围至最多55℃、56℃、57℃、58℃、59℃、或60℃。在一些实施方案中,该膜的T_g为至少31℃、32℃、33℃、34℃、或35℃。在其它实施方案中,该膜的T_g为至少36℃、37℃、38℃、39℃、或40℃。在其他实施方案中,该膜的T_g为至少41℃、42℃、43℃、44℃、或45℃。在一些实施方案中,该膜表现出如通过DSC测量的单一T_g。因此,单独或与交联剂组合的聚合的(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物可表现出单一T_g。

[0160] 单一T_g是单一(例如连续)相形态的一种指示。因此,该膜以及单独或与交联剂组合的聚合的(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物可被表征为单一(例如连续)相。另选地,可根据共同提交的美国专利申请15/175458中描述的测试方法,通过透射电子显微镜(TEM)来测试该膜或(例如辐射)固化组合物。单一(例如连续)相形态对于具有低雾度和高透射率的膜是优选的。

[0161] 在其它实施方案中,该膜以及单独或与交联剂组合的聚合的(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛聚合物组合物可被表征为在连续相的(甲基)丙烯酸聚合物中具有分散相的聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)。平均分散体尺寸可通过利用TEM对分散相的随机选择的粒子(例如100个粒子)的直径进行平均来计算。平均分散体尺寸可在0.1微米至10微米的范围内。在一些实施方案中,平均分散体尺寸小于0.5微米、0.3微米、0.4微米、0.3微米、0.1微米。小于0.1微米的平均分散体尺寸也可提供具有低雾度和高透射率的膜。

[0162] 根据2015年12月7日提交的PCT/US2015/64215中描述的测试方法,该膜可通过拉伸和伸长率来表征。拉伸和伸长特性通常涉及基膜层、背衬或整个膜。在一些实施方案中,拉伸强度为至少10MPa、11MPa、12MPa、13MPa、14MPa或15MPa并且通常不大于50MPa、45MPa、40MPa或35MPa。断裂伸长率的范围可在2%、3%、4%或5%至最多约150%、200%或或300%以及更大的范围内。在一些实施方案中,伸长率为至少50%、100%、150%或175%并且可以范围至最多225%、250%、275%或300%。

[0163] 该膜优选地在室温(25℃)下并且优选地在范围至最多(120°F)50℃的(例如储存或运输)温度下摸起来不发粘。在一些实施方案中,该膜可表现出对玻璃的低粘附水平。例如,180°剥离值在12英寸/分钟剥离速率下可为约2盎司/英寸或更小。

[0164] “Dahlquist粘性标准(Dahlquist Criterion for Tack)”被广泛认为是压敏粘合剂(PSA)的必要条件。它指出PSA在大约室温(25℃)和1Hz的频率下具有小于 3×10^6 达因/cm²(0.3MPa)的剪切储能模量(G′)(Pocius,粘附和粘合剂技术(Adhesion and Adhesive Technology),第3版,2012年,第288页)。

[0165] 可使用以下公式将剪切储能模量转换为拉伸储能模量: $E' = 2G'(r+1)$,其中r是相关材料的泊松比。使用此公式并且鉴于弹性体和PSA的泊松比接近于0.5,以拉伸储能模量(E′)表示的Dahlquist标准小于0.9MPa(9×10^6 达因/cm²)。

[0166] 本文所述的膜和基膜层通常在1Hz下在25℃下具有大于 9×10^6 达因/cm²的拉伸储能模量(E′),如可通过动态力学分析测量的(如通过实施例中描述的测试方法确定的)。在1Hz下在25℃下的拉伸储能模量(E′)通常大于 1×10^7 达因/cm²(1MPa)、 5×10^7 达因/cm²、 1×10^8 达因/cm²、 5×10^8 达因/cm²、 1×10^9 达因/cm²、 5×10^9 达因/cm²或 1×10^{10} 达因/cm²(即1000MPa)。因此,根据Dahlquist标准,该膜和组合物不是压敏粘合剂。

[0167] 如图3所示,在一些实施方案中,结构化膜还包括设置在基膜层50的相对表面51或背衬(如果存在)上的(例如压敏)粘合剂层60。

[0168] 该粘合剂层可以是任何合适的粘合剂。粘合剂的非限制性示例包括压敏粘合剂、热活化粘合剂、可辐射固化粘合剂等等。制剂类型的示例包括溶剂基溶液、水基胶乳、微球、可热熔涂覆物以及它们的合适组合。

[0169] 粘合剂层可包括另外的层,诸如底漆层以增强粘合剂层和膜层之间的粘结。底漆的类型将随着使用的膜和粘合剂的类型而变化,并且本领域技术人员可选择适当的底漆。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W0 98/15601和W0 99/03907中公开那些,以及其它改性丙烯酸类聚合物。通常,以非常低的浓度例如小于约5%固体将底漆分散到溶剂中,并且涂覆到膜上,并在室温或高温下干燥以形成非常薄的层。所使用的典型的溶剂可包括单独使用或作为它们的共混物使用的水、庚烷、甲苯、丙酮、乙酸乙酯、异丙醇等等。

[0170] 压敏粘合剂(PSA)可以是任何类型的PSA,诸如在压敏粘合剂手册,D.Satas编著,第2版,Von Nostrand Reinhold,纽约,1989年(Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives,Ed.D.Satas,2nd Edition,Von Nostrand Reinhold,New York,1989)中所述的那些。可用的压敏粘合剂的种类包括例如橡胶树脂材料诸如增粘天然橡胶或基于合成橡胶的那些、苯乙烯嵌段共聚物、聚乙烯醚、丙烯酸类(包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两者)、聚氨酯、聚- α -烯烃、有机硅树脂等等。可使用这些粘合剂的组合。此外,其它可用的粘合剂包括可在高温下活化以用于在使用温度下施加的粘合剂。这些通常在使用温度下满足Dahlquist准则。

[0171] 压敏粘合剂本身可为发粘的。如果需要,可以将增粘剂添加至压敏粘合剂基体材料中,以形成压敏粘合剂。可用的增粘剂包括例如松香酯树脂、芳族烃树脂、脂族烃树脂、混合的芳族/脂族烃树脂以及萜烯树脂。可以出于特殊用途而添加其它材料,包括例如油、增塑剂、抗氧化剂、紫外线(“UV”)稳定剂、氢化丁基橡胶、颜料、填料、固化剂和交联剂。填料或颜料的一些示例包括氧化锌、二氧化钛、二氧化硅、炭黑、金属粉末以及碳酸钙。

[0172] 粘合剂层可使用本领域的技术人员已知的任何常规技术来施加。例如,粘合剂层可使用例如旋杆模头、狭缝模头或凹版辊通过涂覆或挤出涂覆以常规涂覆重量(例如,0.0004g/cm²至0.008g/cm²)施加到膜表面上。粘合剂层的施加还可通过将膜与粘合剂层(任选地,被剥离衬垫覆盖)层合来实现。当使用剥离衬垫时粘合剂被涂覆在衬垫上并层合到膜,或者粘合剂被涂覆在膜上,并且随后剥离衬垫被施加到粘合剂层。

[0173] 粘合剂层可作为连续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。

[0174] 粘合剂的示例包括在施加时对压力敏感的PSA、热熔融或热活化粘合剂,诸如在美国专利4,994,322(Delgado等人)、美国专利4,968,562(Delgado)、EP 0 570 515和EP 0 617 708中所公开的压敏粘合剂;以及在美国专利5,296,277和5,362,516(均为Wilson等人)、和5,141,790(Calhoun等人)以及W0 96/1687(Keller等人)中所公开的压敏粘合剂。PSA的其它示例在美国专利Re 24,906(Ulrich)、4,833,179(Young等人)、5,209,971(Babu等人)、2,736,721(Dester)和5,461,134(Leir等人)中有所描述。基于丙烯酸酯的PSA包括在美国专利4,181,752(Clemens等人)和4,418,120(Kealy等人)、W0 95/13331中描述的那

些。在一个实施方案中,可热活化粘合剂还包含(甲基)丙烯酸类聚合物和聚乙烯醇缩醛树脂,如WO 16/094280中所述。

[0175] 在一些实施方案中,粘合剂层是可重新定位的粘合剂层。术语“可重新定位的”是指至少在初始时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。合适的可重新定位的粘合剂包括以CONTROLTAC Plus Film品牌和以SCOTCHLITE Plus Sheeting品牌使用的粘合剂类型,两者均由美国明尼苏达州圣保罗的明尼苏达矿业及制造公司(Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, Minnesota, USA)制造。

[0176] 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。在将包括此类结构化粘合剂层的膜制品施加到基底表面时,在膜制品和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,并因此在施加期间允许空气从膜制品和表面基底下逸出。

[0177] 还可使用拓扑结构化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面和凸面V形槽、菱形、杯形、半球形、圆锥形、火山形以及其它所有具有显著小于粘合剂层的底表面的顶表面面积的三维形状。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、膜和带。在许多情况下,拓扑结构化表面粘合剂还显示出慢的固定粘附以及增加的接触时间。

[0178] 具有微结构化粘合剂表面的粘合剂层可包括均匀分布的粘合剂或位于粘合剂表面的功能部分上方并从粘合剂表面向外突出的复合粘合剂“突起”。包括此类粘合剂层的膜制品提供片状材料,该片状材料在置于基底表面上时可重新定位(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垫以在储存和处理期间保护粘合剂突起。微结构化粘合剂表面的形成还可例如通过将粘合剂涂覆到具有对应微压印图案的剥离衬垫上或者将粘合剂(例如,PSA)朝具有对应微压印图案的剥离衬垫压缩来实现,如WO 98/29516中所述的。

[0179] 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融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。

[0180] 粘合剂层可任选地用剥离衬垫保护。剥离衬垫优选地为粘合剂排斥的,并且更具体地包括纸或膜,其被相对于施加的粘合剂具有低表面能的化合物涂覆或改性。有机硅化合物、含氟聚合物、聚氨酯和聚烯烃可用于该目的。剥离衬垫也可作为聚合物型片材,该片材由聚乙烯、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,剥离衬垫可具有微结构化或微压印的图案以用于将结构赋予到粘合剂层。

[0181] 另选地,膜(例如,结构化层或固化填充材料)的暴露表面可涂覆有合适的剥离材料,在本领域中也称为低粘性背胶层(LAB)。剥离材料是已知的,并且包括诸如例如有机硅、聚乙烯、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酸类等等材料。

[0182] 在一些实施方案中,粘合剂是丙烯酸类热活化粘合剂或丙烯酸类压敏粘合剂。此类粘合剂可包含与该膜的(甲基)丙烯酸类聚合物相同的一般组分。然而,粘合剂通常包含不同浓度的此类组分。例如,粘合剂通常包含较高浓度的低T_g烷基单官能(甲基)丙烯酸酯

单体的聚合单元和/或足够浓度的增粘剂以降低Tg和拉伸弹性模量。在一个实施方案中,如前所述,丙烯酸类粘合剂包含至少65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%或90重量%的低Tg烷基单官能(甲基)丙烯酸酯单体的聚合单元。在一些实施方案中,丙烯酸类粘合剂包含至少0.1重量%、0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%或10重量%的极性单体,诸如酸官能单体。极性单体的最大浓度与之前对该膜描述的相同。在一些实施方案中,丙烯酸类粘合剂包含至少0.4重量%、1重量%、1.5重量%或2重量%至最多约10重量%或15重量%的聚合交联剂单元。如前所述,交联剂可包含(甲基)丙烯酸酯基团和烯炔基团。另选地,丙烯酸类粘合剂可包含小浓度,例如小于1重量%的三嗪交联剂。在一些实施方案中,丙烯酸类粘合剂包含大于5重量%、10重量%或15重量%的增粘剂,并且通常不大于20重量%、30重量%、40重量%或50重量%。在典型的实施方案中,粘合剂不包含聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂。

[0183] 在一些实施方案中,该膜是用于将设计图案例如图像、图形、文本和/或信息应用于窗户、建筑物、路面或车辆诸如汽车、货车、公共汽车、卡车、有轨电车等等上以用于例如广告或装饰性目的的图形膜。例如车辆的表面中的许多是不规则和/或不平的。

[0184] 在其它实施方案中,膜为装饰性带。

[0185] 在其它实施方案中,膜为合成织物,诸如合成皮革。

[0186] 实施例

[0187] 材料

名称	说明
EHA	丙烯酸 2-乙基己酯,购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ)。
[0188] IBOA	丙烯酸异冰片酯, 购自纽约州纽约的 San Ester 公司(San Esters, New York, NY)。
AA	丙烯酸, 购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ.)

[0189]

HDDA	二丙烯酸己二醇酯, 购自宾夕法尼亚州艾克斯顿的沙多玛美国公司(Sartomer Americas, Exton, PA)。
HEA	丙烯酸 2-羟乙酯, 购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ)。
IOA	丙烯酸异辛酯, 购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company, St. Paul, MN)。
CN965	脂族聚酯基聚氨酯二丙烯酸酯低聚物, 以商品名 CN965 购自宾夕法尼亚州艾克斯顿的沙多玛美国公司(Sartomer Americas, Exton, PA)。
Irg 651	2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮, 以商品名 IRGACURE 651 购自伊利诺伊州万达利亚的巴斯夫公司(BASF Corporation, Vandalia, IL)。
Irg 819	双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦, 以商品名 IRGACURE 819 购自伊利诺伊州万达利亚的巴斯夫公司(BASF Corporation, Vandalia, IL)。
锡 479	羟苯基-三嗪(HPT)紫外线吸收剂, 以商品名 TINUVIN 479 购自伊利诺伊州万达利亚的巴斯夫公司(BASF Corporation, Vandalia, IL)。
锡 928	羟苯基苯并三唑类紫外线吸收剂, 以商品名 TINUVIN 928 购自伊利诺伊州万达利亚的巴斯夫公司(BASF Corporation, Vandalia, IL)。
B60H	具有 70°C 的玻璃化转变温度(Tg)的聚(乙烯醇缩丁醛), 以商品名 MOWITAL B60H 购自德克萨斯州休斯敦的可乐丽公司(Kuraray, Houston, TX)。
白色颜料	在丙烯酸苯氧乙酯中的白色颜料分散体, 以 9W1817 得自宾夕法尼亚州多伊尔斯敦的怡彩公司(Penn Color, Doylestown, PA)。
黑色颜料 1	在丙烯酸苯氧乙酯中的黑色颜料分散体, 以 9B117 得自宾夕法尼亚州多伊尔斯敦的怡彩公司(Penn Color, Doylestown, PA)。
黑色颜料 2	在丙烯酸苯氧乙酯中的黑色颜料分散体, 以 PMX 4178 得自宾夕法尼亚州多伊尔斯敦的怡彩公司(Penn Color, Doylestown, PA)。
蓝色颜料 1	易于分散的蓝色颜料, 以商品名 SHEPHERD 30C527 购自俄亥俄州辛辛那提的牧羊人颜料公司(Shepherd Color, Cincinnati, OH)。
蓝色颜料 2	在丙烯酸苯氧乙酯中的蓝色颜料分散体, 以 9S1494 得自宾夕法尼亚州多伊尔斯敦的怡彩公司(Penn Color, Doylestown, PA)。
红色颜料 1	红色颜料, 以商品名 NEOPOLAR BRILLIANT RED B 得自纽约州阿兹利的汽巴-嘉基公司(CIBA-GEIGY Corporation, Ardsley, NY)。
红色闪光剂	具有 0.006 英寸(0.152 微米)直径的红色聚酯宝石, 以商品名 HEX FIRE RED 购自新泽西州牛顿的美特宝金葱粉公司(Meadowbrook Inventions, Newton, NJ)。
PET 1	未处理的透明无定形共聚酯膜, 其具有 51 微米(0.002 英寸)的标称厚度。
PET 2	透明无定形共聚酯膜, 其具有 13 微米(0.0005 英寸)的标称厚度, 得自田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, TN)。在使用之前, 其在氮气气氛下以 500 毫焦耳/平方厘米进行电晕处理。
PET 3	有机硅剥离衬垫, 其具有 51 微米(0.002 英寸)的标称厚度, 得自特拉华州威尔明顿的杜邦化学公司杜邦帝人(Dupont Teijin, Dupont Chemical Company, Wilmington DE)。

	纹理纸 1	纹理化剥离衬垫, 可以商品名 CARBON FIBER ULTRACAST 从缅因州韦斯特布鲁克的萨佩华伦离型纸公司(Sappi Warren Release Papers, Westbrook, ME)商购获得。
	纹理纸 2	纹理化剥离衬垫, 可以商品名 BALLISTIC ULTRACAST 从缅因州韦斯特布鲁克的萨佩华伦离型纸公司(Sappi Warren Release Papers, Westbrook, ME)商购获得。
	纹理纸 3	纹理化剥离衬垫, 可以商品名 HONEYCOMB ULTRACAST 从缅因州韦斯特布鲁克的萨佩华伦离型纸公司(Sappi Warren Release Papers, Westbrook, ME)商购获得。
	纹理纸 4	纹理化剥离衬垫, 可以商品名 SPIRO ULTRACAST 从缅因州韦斯特布鲁克的萨佩华伦离型纸公司(Sappi Warren Release Papers, Westbrook, ME)商购获得。
	纹理纸 5	ULTRAMATTE ULTRACAST, 来自萨佩华伦离型纸公司(Sappi Warren Release Papers, Westbrook, ME.))。
	1080 CF 1	具有碳纤维纹理和金属无烟煤色并且具有覆盖有纸质剥离衬垫的可重新定位的丙烯酸类压敏粘合剂的铸造 0.004 英寸(90 微米)厚的聚(氯乙烯)图形膜, 以商品名 3M WRAP FILM 1080-CF201 ANTHRACITE 购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company, St. Paul, MN)。
[0190]	1080 CF 2	具有碳纤维纹理和白色并且具有覆盖有纸质剥离衬垫的可重新定位的丙烯酸类压敏粘合剂的铸造 0.004 英寸(90 微米)厚的聚(氯乙烯)图形膜, 以商品名 3M WRAP FILM 1080-CF201 CARBON FIBER WHITE 购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company, St. Paul, MN)。
	BOPP 1	0.0016 英寸(41 微米)双轴取向的聚丙烯膜, 其在氮气氛下以 500 毫焦耳/平方厘米进行电晕处理。
	XP 2617	基于六亚甲基二异氰酸酯和醚二醇的大部分线性二异氰酸酯预聚物, 其具有 12.5 重量%的 NCO 含量, 以商品名 DESMODUR XP 2617 购自德国勒沃库森的拜耳材料科技公司(Bayer Material Science, Leverkusen, Germany)。
	PS90	水基丙烯酸类压敏粘合剂, 以商品名 ROBOND PS90 购自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Company, Midland, MI)。
	PETA	丙烯酸酯单体, 季戊四醇四丙烯酸酯, 可以“PETA 408263”从密歇根州圣路易斯的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)商购获得。
	Ebec 8301-R	丙烯酸酯单体, 脂族聚氨酯六丙烯酸酯, 可以“EBECRYL 8301-R”从佐治亚州士麦那的湛新公司(Allnex, Smyrna, GA)商购获得。
	PL 100	光引发剂, 低聚[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮]和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮的 70:30 共混物, 可以“PL100”从宾夕法尼亚州埃辛顿的 Esstech 公司(Esstech, Inc., Essington, PA)商购获得

[0191] 组合物的固化

[0192] 所有UVA固化膜和粘合剂组合物通过暴露于在350纳米至400纳米的范围内具有UVA最大值的UVA光源来固化。总UVA能量使用配备有低功率感测头的POWERMAP辐射计(购自弗吉尼亚州斯特林的电子仪表与技术公司(EIT Incorporated, Sterling, VA))进行测定。然后使用辐射计网速度和能量来计算总UVA能量。辐射计网速度也被用来计算总暴露时间。

[0193] 基础浆料1-2的制备

[0194] 基础浆料1通过按下面表1所示的量如下混合组分来制备。将丙烯酸类单体、交联剂、紫外线吸收剂(UVA)和光引发剂在1加仑(3.79升)玻璃广口瓶中合并,并使用高剪切电动机混合以提供均匀混合物。接着,在混合的情况下,在约三分钟的时间内加入B60H。然后进一步高速混合,直至获得均匀、粘稠的溶液。然后将其在9.9英寸(252毫米)汞的真空下脱气十分钟。在即将涂覆之前向浆料中加入XP 2617。

[0195] 使用表1中所示的量,以与基础浆料1相同的方式制备基础浆料2。

[0196] 表1:基础浆料配方(重量份)

基础浆料	EHA	IBOA	AA	HEA	CN965	XP2617	Irg 651	Irg 819	B60H	锡 479	锡 928
[0197] 1	29.46	8.19	20.18	20.18	2.58	2.58	0.32		16.37	0.05	0.10
2	29.77	8.27	20.39	20.39	2.60	0	0	2.02	16.55	0	0

[0198] 着色浆料1-3的制备

[0199] 通过向1夸脱(0.95升)玻璃广口瓶中加入所需量的基础浆料2,然后加入颜料(以每100份(pph)基础浆料中的份数为单位)来制备着色浆料,如表2所示。然后使用1.5英寸Cowles浆片将着色浆料以3,000转/分钟(rpm)混合5分钟。

[0200] 表2:着色浆料配方

浆料标识	颜料	颜料加载量(pph)
[0201] 黑色颜料浆料 1	黑色颜料 1	6
[0202] 红色颜料浆料 1	红色颜料 1	5
蓝色颜料浆料 1	蓝色颜料 1	10

[0203] 包括结构化PVC膜和丙烯酸类/PVB填充材料的膜

[0204] 实施例1

[0205] 将黑色颜料浆料1刮涂到1080CF2的结构化表面上(与具有压敏粘合剂层的一侧相对),并与PET 1紧密接触。通过将PET表面暴露于UVA能量300秒,使得总UVA能量为1800毫焦耳/平方厘米,从而使浆料固化。去除PET 1,从而得到柔性膜,该柔性膜具有位于一个外表面上的压敏粘合剂、位于中间的结构化PVC以及设置在结构化PVC上的丙烯酸类/PVB膜层。丙烯酸类/PVB填充结构化PVC膜的谷,使得丙烯酸类/PVB层的外部暴露表面具有平滑、有光泽的表面。黑色和白色的相同表面的影印件示于图9中。在该实施例中,黑色结构为灰色。

[0206] 实施例2

[0207] 将红色颜料浆料1刮涂到1080CF1的结构化表面上(与具有压敏粘合剂层的一侧相对)。然后使用切口棒涂覆机以0.002英寸(51微米)的厚度对该涂覆的制品进一步用基础浆料1进行外涂,并使其与PET 1紧密接触。通过将PET 1表面暴露于UVA来固化浆料,如实施例1所述。去除PET 1,从而得到柔性膜,该柔性膜具有位于一个外表面上的压敏粘合剂、位于中间的结构化PVC以及设置在结构化PVC上的丙烯酸类/PVB膜层。丙烯酸类/PVB填充结构化PVC膜的谷,使得丙烯酸类/PVB层的外部暴露表面具有平滑、有光泽的表面。黑色和白色的

相同表面的影印件示于图9中。在该实施例中，膜为双色调金属紫色。

[0208] 包括丙烯酸类/PVB基膜层和结构的膜

[0209] 实施例3

[0210] 将黑色颜料浆料1刮涂到纹理纸1的表面上。然后使用切口棒涂覆机以0.004英寸(102微米)的厚度对该涂覆的制品进一步用蓝色颜料浆料1进行外涂，并使其与PET 1紧密接触。通过将PET 1表面暴露于UVA能量来固化浆料，如实施例1所述。去除PET 1衬垫，从而得到柔性的蓝色丙烯酸类/PVB膜制品，该制品在一侧上具有结构化表面，而在相对侧上具有光滑表面。

[0211] 包括聚丙烯背衬和丙烯酸类/PVB基膜层以及结构的膜

[0212] 基础浆料3-4的制备

[0213] 使用表3中所示的量，以与基础浆料1相同的方式制备基础浆料3-5。

[0214] 表3:基础浆料配方(重量份)

基础浆料	EHA	IBOA	AA	HEA	CN965:IBOA/1:1	Irg 819	B60H
[0215] 3	29.4	13.4	12.2	12.2	17.1	1.00	14.7
4	30.8	14.1	12.9	12.9	18.0	0.99	10.4

[0216] 着色浆料的制备

[0217] 通过向1夸脱(0.95升)玻璃广口瓶中加入基础浆料，然后加入颜料(以每100份(pph)基础浆料中的份数为单位)来制备着色浆料，如表4所示。然后使用1.5英寸Cowles浆片将着色浆料以3,000转/分钟(rpm)混合5分钟。

[0218] 表4:着色浆料配方

浆料标识	基础浆料	颜料	颜料加载量(pph)
[0219] 黑色颜料浆料2	3	黑色颜料2	3.0
白色颜料浆料1	3	白色颜料	15
蓝色颜料浆料2	3	蓝色颜料2	10
白色颜料浆料2	5	白色颜料	10

[0220] 闪光浆料的制备

[0221] 通过向1夸脱(0.95升)玻璃广口瓶中加入基础浆料，然后加入闪光剂(以每100份(pph)基础浆料中的份数为单位)来制备闪光浆料，如表5所示。然后使用1.5英寸Cowles浆片将闪光浆料以3,000转/分钟(rpm)混合5分钟。

[0222] 表5:闪光浆料配方

浆料标识	基础浆料	闪光剂标识	闪光剂加载量(pph)
[0223] 红色闪光浆料	4	红色闪光剂	15

[0224] 实施例4

[0225] 使用双辊涂覆机将黑色颜料浆料2涂覆在纹理纸2和BOPP 1之间，该双辊涂覆机具有设定为比两个衬垫的合并厚度大0.002英寸(51微米)的间隙。通过将BOPP 1表面暴露于

UVA能量228秒,使得总UVA能量为912毫焦耳/平方厘米,从而使浆料固化。去除纹理纸2,从而得到双层着色制品,该制品具有固化丙烯酸类/PVB膜的结构化暴露表面。然后使用切口棒涂覆机以0.002英寸(51微米)的厚度将PS90涂覆到暴露的BOPP 1表面上,并在70℃下干燥15分钟。获得柔性黑色膜制品,该制品具有位于一个外表面上的压敏粘合剂、位于中间的BOPP 1背衬以及位于另一个外表面上的结构化丙烯酸类/PVB膜层。

[0226] 包括丙烯酸类/PVB基膜层和结构的膜

[0227] 实施例5

[0228] 使用切口棒涂覆机将厚度为0.002英寸(51微米)的白色颜料浆料1涂覆到PET 2上,并将蓝色颜料浆料2刮涂到纹理纸3上。使用双辊涂覆工作站,使用设定为比未涂覆的衬垫的合并厚度大0.002英寸(51微米)的间隙来使两个涂覆的衬垫紧密接触。通过将PET 2表面暴露于UVA能量288秒,使得总能量为1368毫焦耳/平方厘米,从而使浆料固化。去除纹理纸3以得到柔性双色调(白色和蓝色)结构化丙烯酸类/PVB膜制品,该制品具有设置在PET 2衬垫上的白色基膜层。黑色和白色的相同表面的影印件示于图8中。

[0229] 包括聚丙烯背衬和丙烯酸类/PVB基膜层以及结构的膜

[0230] 实施例6

[0231] 将白色颜料浆料2刮涂到纹理纸4上。通过在氮惰性环境中暴露于总共60毫焦耳/平方厘米的UVA能量来使涂覆的组合物部分固化。在照射之后,部分固化的浆料表面涂覆有红色闪光浆料,并且使用双辊涂覆工作站用BOPP 1覆盖,其中间隙设定为比BOPP 1和涂覆的纹理纸4的合并厚度大0.002英寸(51微米)。然后通过将BOPP 1表面暴露于总共1368毫焦耳/平方厘米的UVA能量来固化浆料。然后使用切口棒涂覆机以0.002英寸(51微米)的厚度将PS90涂覆到暴露的BOPP 1表面上,并在70℃下干燥15分钟。制备柔性膜,该柔性膜包括设置在BOPP 1背衬上的结构化丙烯酸类/PVB双色调(红色和白色)表面,其中背衬的相对表面具有粘合剂层。黑色和白色的相同表面的影印件示于图6中。

[0232] 实施例7-哑光膜

[0233] 粘合剂浆料1

[0234] 通过将325.5克EHA、24.5克AA、14.0克DPA和0.14克Irg 651装入一夸脱(0.95升)广口瓶中,并搅拌直至光引发剂溶解并获得均匀混合物,从而制备粘合剂浆料1。通过将氮气通过插入广口瓶盖中的开口的管引入其中并剧烈鼓泡至少5分钟,使混合物脱气。在搅拌的同时,将混合物暴露于UVA光,直至形成具有适于涂覆的粘度的预粘合剂浆料。在紫外线照射后,将空气引入广口瓶中。在预聚合之后,通过在3000rpm下剪切混合3分钟并摇动过夜,将0.16pph Irgacure 651和2.5pph Wacker H15 FS混合到浆料中。

[0235] 使用切口棒涂覆机以0.003英寸(76微米)的厚度将基础浆料7涂覆到纹理纸5(以商品名ULTRAMATTE ULTRACAST从缅因州韦斯特布鲁克的萨佩华伦离型纸公司(Sappi Warren Release Papers,Westbrook,ME.)的纹理化剥离衬垫)上。通过在氮惰性环境中暴露于总共90毫焦耳/平方厘米的UVA能量来使浆料部分固化。在照射之后,使用切口棒涂覆机以0.002英寸(51微米)的厚度将粘合剂浆料1涂覆在非结构化的丙烯酸类/PVB膜表面上,并在氮惰性环境中暴露于总共958毫焦耳/平方厘米的UVA能量。获得哑光结构化膜,该膜在一侧上具有PSA,而在相对侧上具有哑光结构化丙烯酸类/PVB膜。

[0236] (LAB) Escoat P-20Liquid(佐治亚州苏万尼的Mayzo公司(Mayzo Inc,Suwanee,

GA) 使用布料涂覆器以薄层施加到实施例6的结构化表面。将样品置于70℃下的烘箱中2分钟以完成干燥。

[0237] 实施例8-具有结构化丙烯酸类层的丙烯酸类/PVB背衬

[0238] 组合物A

[0239]	EHA	IBOA	CN965	HDDA	Irg 819
	20.65%	23.60%	14.75%	40.00%	1.00%

[0240] 组合物B

[0241]	EHA	IBOA	CN965	HDDA	Irg 819
	34.65%	39.60%	24.75%	0.00%	1.00%

[0242] 使用切口棒涂覆机以0.0005英寸(12.7微米)的厚度将组合物A和B涂覆到纹理纸2上。如前所述将涂覆的组合物暴露于UV-A,不同的是总能量为1028毫焦耳/平方厘米并且组合物的暴露表面处于氮惰性环境中。在照射之后,使用切口棒涂覆机以0.002英寸(51微米)的厚度将基础浆料2涂覆在非结构化的丙烯酸类/PVB膜表面上,并且如前所述暴露于UV-A能量,不同的是总能量为1542毫焦耳/平方厘米。获得结构化膜,该膜在一侧上具有丙烯酸类/PVB膜,而在相对侧上具有不含PVB的结构化丙烯酸类膜。

[0243] 实施例9:包括丙烯酸类/PVB膜层和结构的干膜

[0244] 通过模制工艺制备具有大约381微米的总厚度的聚丙烯干膜。该干膜包括具有270微米的高度、100微米的底部半径和85微米的顶部半径以及大致平坦的顶部的锥形柱阵列。

[0245] 使用切口棒覆布机以设定为0.020英寸(508微米)的总间隙将基础浆料6涂覆在干膜1和PET 1之间。通过在氮惰性环境中暴露于UVA 30秒,使得总能量为675毫焦耳/平方厘米,从而使浆料固化。在去除干膜1和PET 1后,获得其中具有孔的丙烯酸类/PVB膜。孔各自具有大约270微米的深度和约7.27纳升的体积。

[0246] 实施例10:包括丙烯酸类结构的丙烯酸类/PVB膜层

[0247] 丙烯酸类/PVB膜由以下组合物制备:

[0248]	EHA	IBOA	AA	HEA	CN965	B60H	Irg 651
	23.39	20.44	11.41	11.41	7.96	19.25	0.5

[0249] 硬质涂膜组合物也由下列组分以下表中所示的量制备

[0250]	Ebec 8301-R	HDDA	PETA	PL 100
	49.5	24.75	24.75	1

[0251] 为制备丙烯酸类/PVB膜,利用MAX 20WHITE SPEEDMIXER(购自南卡罗来纳州兰德拉姆的弗莱克特克公司(FleckTek, Inc., Landrum, SC))合并各组分并以3500RPM混合2分钟。将混合物在-20英寸(-6.8kPa)汞柱下脱气5分钟。

[0252] 将该混合物以2.0密耳的厚度涂覆在未处理的PET衬垫之间并暴露于UVA光。总能量使用配备有低强度感测头的Powermap™辐射计(购自弗吉尼亚州斯特灵的电子仪表与技术公司(EIT Inc., Sterling, VA))来测量,并且对于该实施例为1824mJ/cm²。

[0253] 通过使用FLEXI-PROOFER柔性版印刷单元(英国伦敦帕特尼的韦勒专利发展公司(Weller Patents Development, Putney, London England))在前述丙烯酸类/PVB固化膜上印刷硬质涂膜组合物来制备硬质涂膜结构。使用来自SGS国际公司(SGS International)的

Cyrel™ DPR光聚合物印版来施加硬质涂膜组合物。压模上的特征旨在提供离散的图案化材料的区域。压模具有(60微米×60微米)正方形特征,其中间距为120微米,并且高度为1微米至2微米。在印刷后,样品在具有D灯泡(马里兰州盖瑟斯堡的贺利氏特种光源辐深紫外线系统公司(Heraeus Noblelight Fusion UV Inc., Gaithersburg, Maryland))的LIGHTHAMMER 6UV固化系统中固化。固化在100%的功率和25英尺/分钟(7.6米/分钟),1管程下发生。

[0254] 使用下述测试方法评估代表性膜、实施例10的无硬质涂膜结构的丙烯酸类/PVB膜的形态、透射率、雾度和清晰度。测试结果如下:

[0255]	实施例	透射率	雾度	清晰度	通过TEM分析的形态
	10	94.6	8.2	90.4	单一相

[0256] 使用BYK Haze-gard plus(目录号4725)测量透射率、雾度和清晰度。

[0257] 通过透射电子显微镜(TEM)的形态表征

[0258] 样品形态的分析表征通过透射电子显微镜(TEM)进行。所有膜样品均以横截面成像。

[0259] 样品制备

[0260] 使用室温超薄切片法如下制备膜样品:1)使用外科手术刀刀片从膜样品切割大约1/4"×1/2"的切片。将这些切片嵌入Scotchcast#5电树脂中。允许嵌入的样品室温固化过夜;2)使用金刚石刀通过超薄切片法(Leica FC7)切割嵌入膜的薄片(横截面)。根据样品,切片厚度从110nm变化到150nm。切割速度为0.15mm/s;3)将薄片漂浮在蒸馏水/去离子水上,并且然后收集到标准TEM样品格栅上:支撑在直径3mm、150目Cu网格上的碳/formvar膜。

[0261] 成像

[0262] 通过TEM(FEI Osiris, 200kv场致发射TEM)对制备的薄切片成像。放大率在450倍至20,000倍的范围内(仪器放大率)。采用各种成像模式来表征形态。简要介绍如下:

[0263] TEM:常规透射电子显微镜是一种显微镜技术,其中使一束电子透射穿过超薄样本(在这种情况下为110nm至150nm),从而在其投射穿过时与样本相互作用。由于电子/样品相互作用而形成图像。在此使用的较低放大率下,TEM图像对比度主要是由于材料的厚度、结构和组成的变化。

[0264] STEM:扫描透射电子显微镜。TEM中的另一种成像模式:在这种情况下,电子束以与SEM图像中的方式大致相同的方式进行扫描,但具有明显更小的探针大小。该成像模式的探针大小在0.5nm至5nm的范围内。

[0265] HAADF:高角度环形暗场成像模式。HAADF图像是通过用环形暗场探测器收集散射(相对于透射)电子形成的。形成图像的高角度非相干散射电子对平均原子序数的变化高度敏感,因此这些图像中的对比度在组成上是敏感的。HAADF成像模式也称为Z-对比成像。

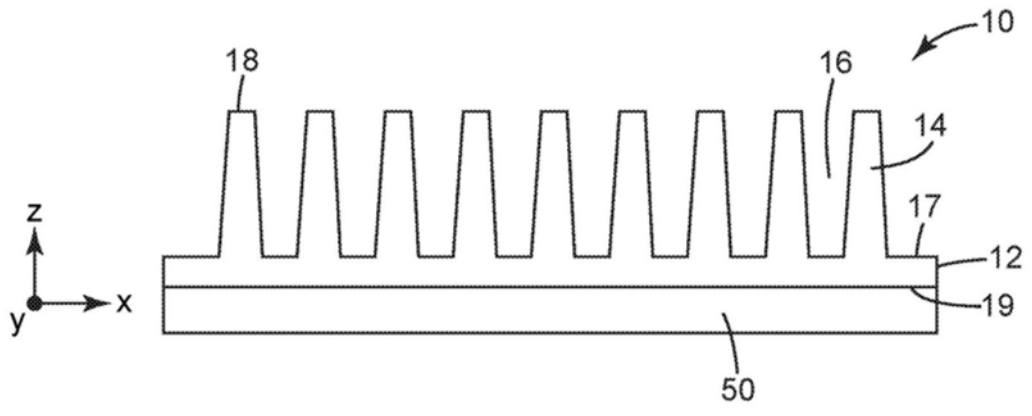


图1

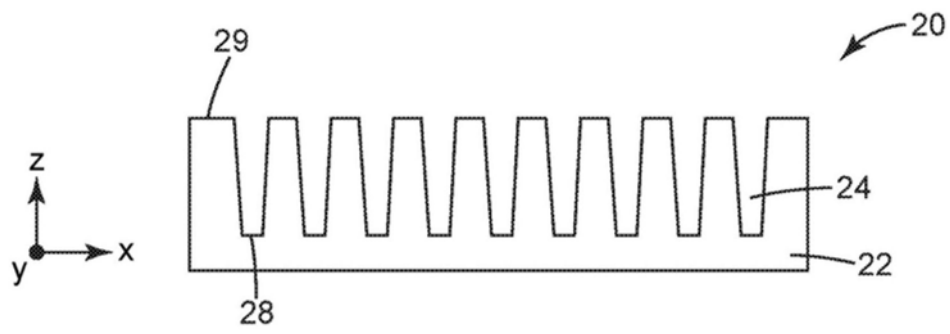


图2

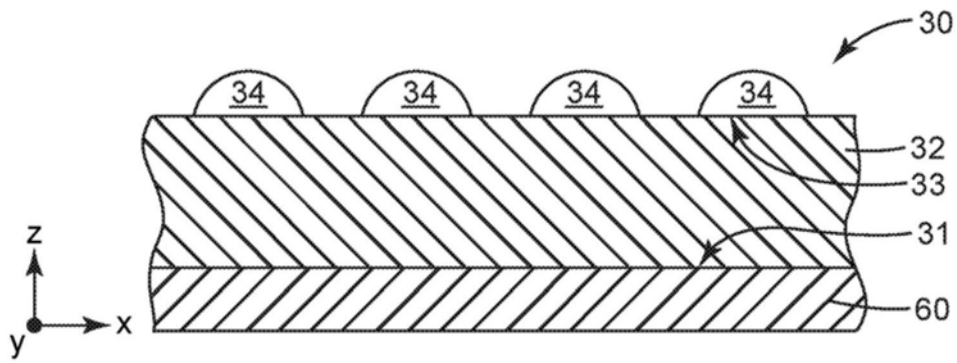


图3

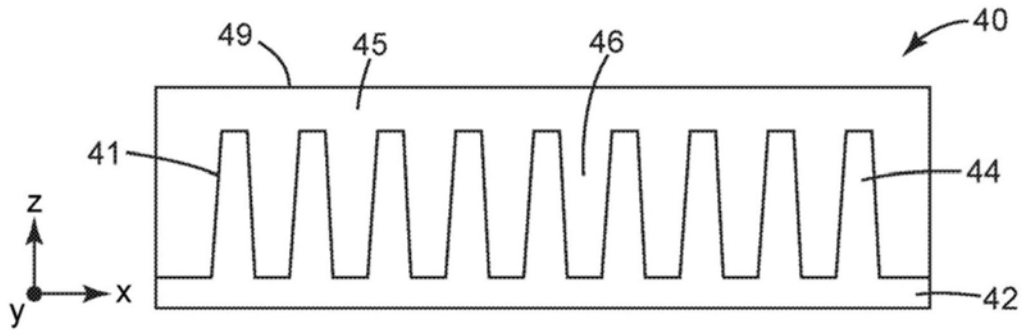


图4

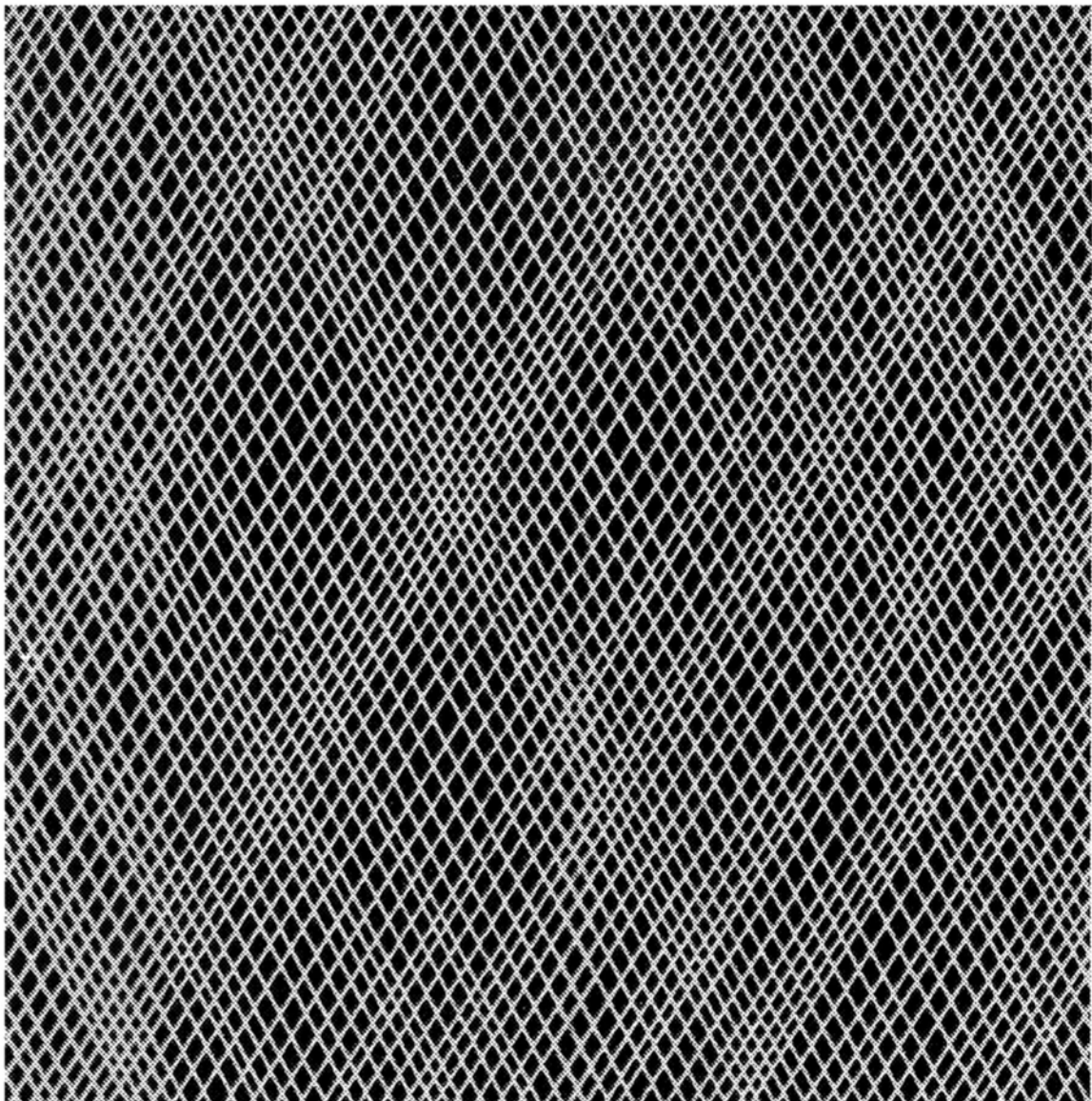


图5

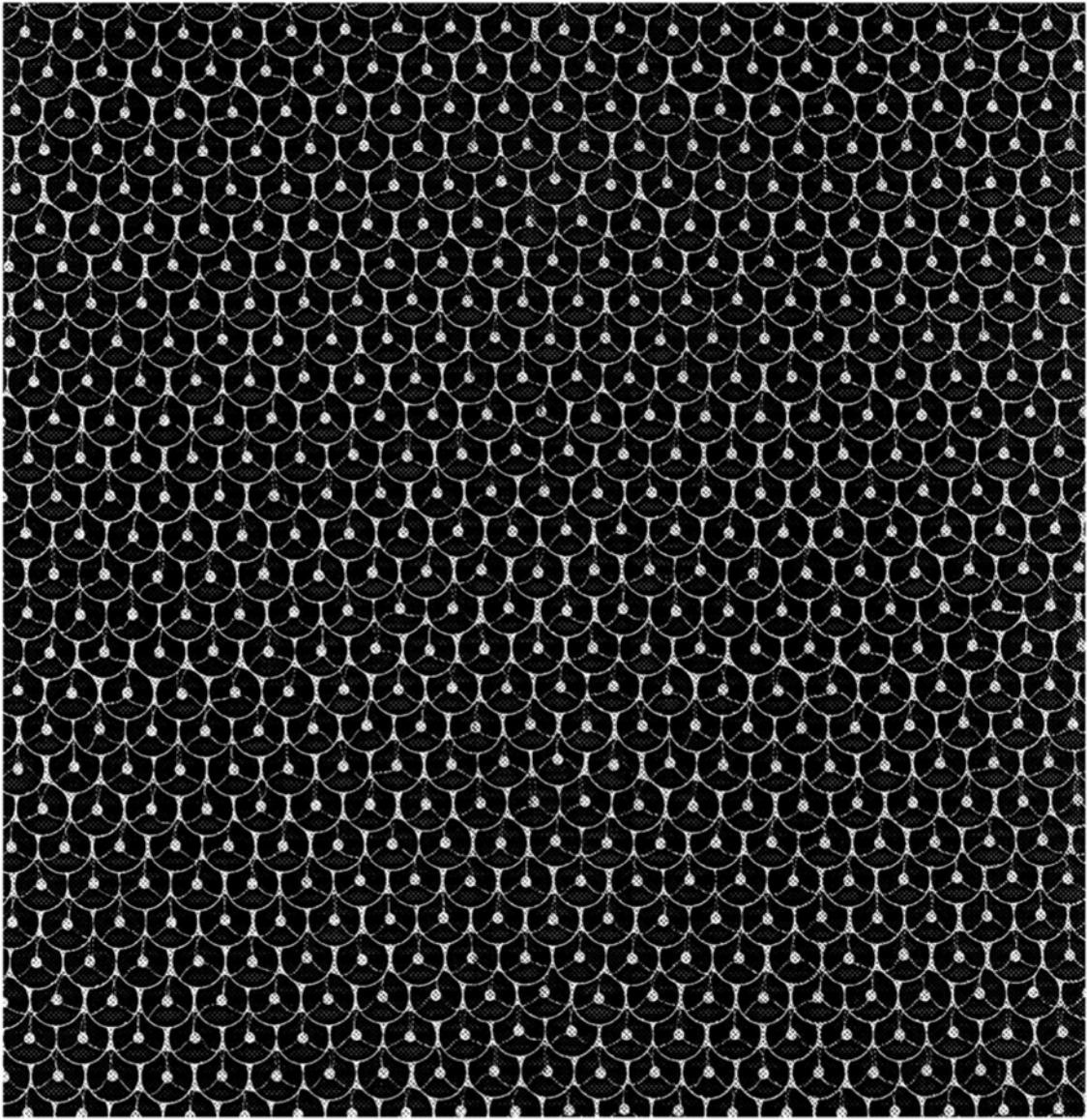


图6

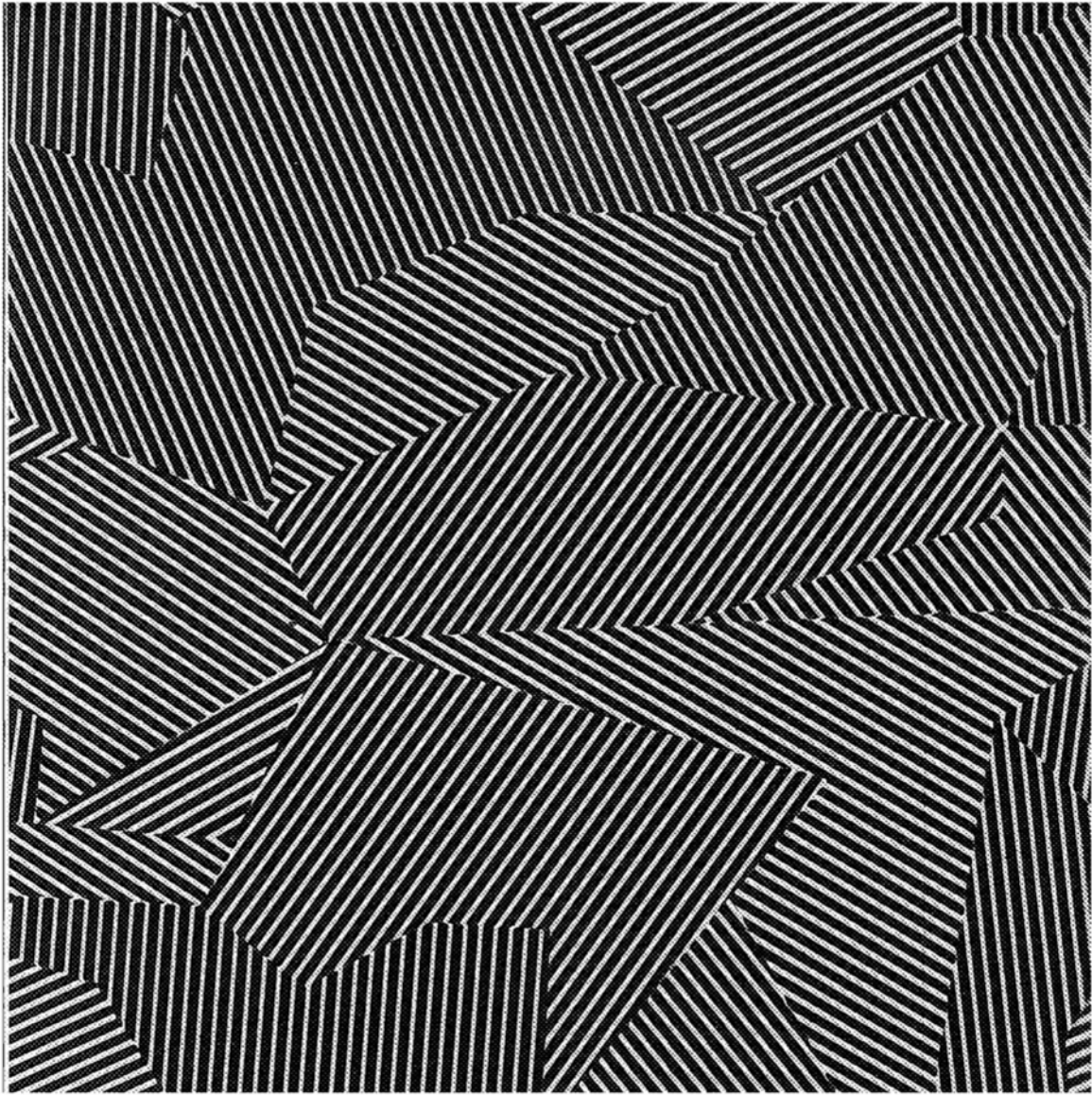


图7

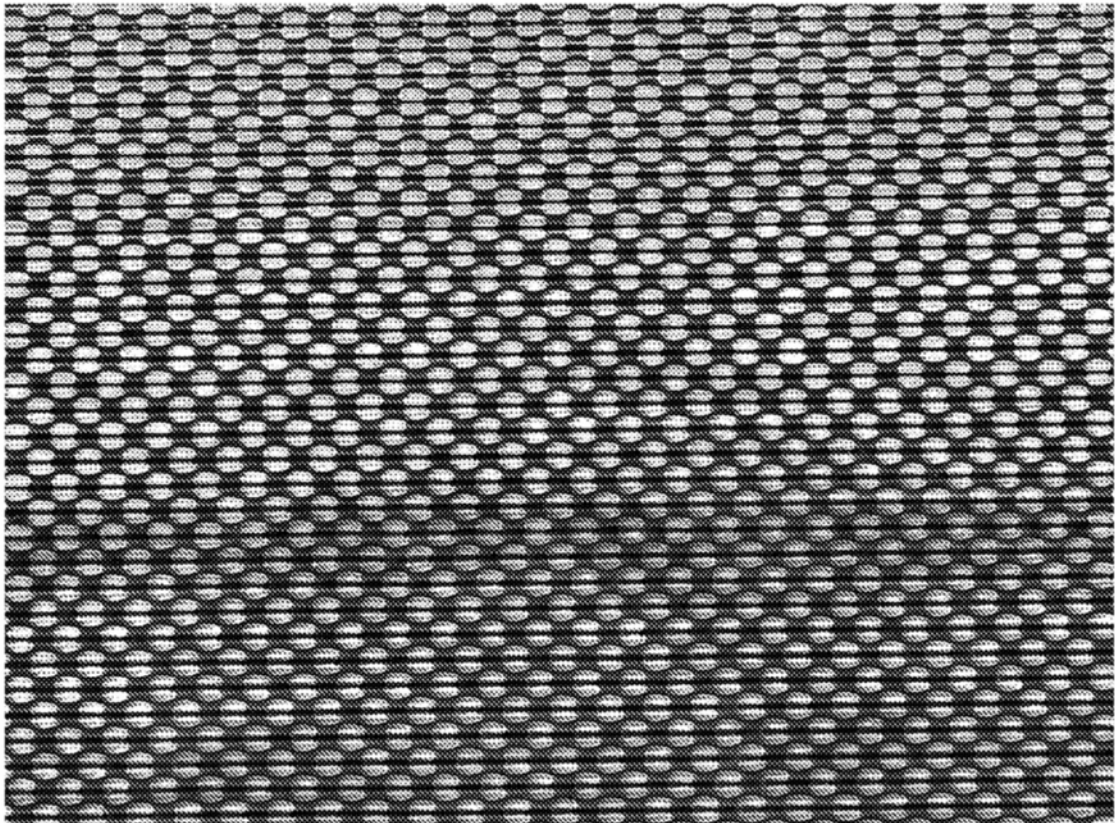


图8

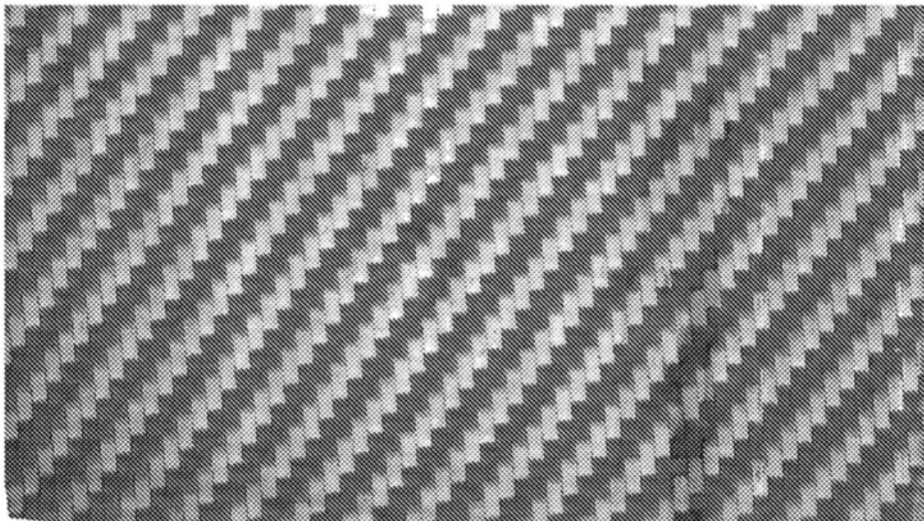


图9

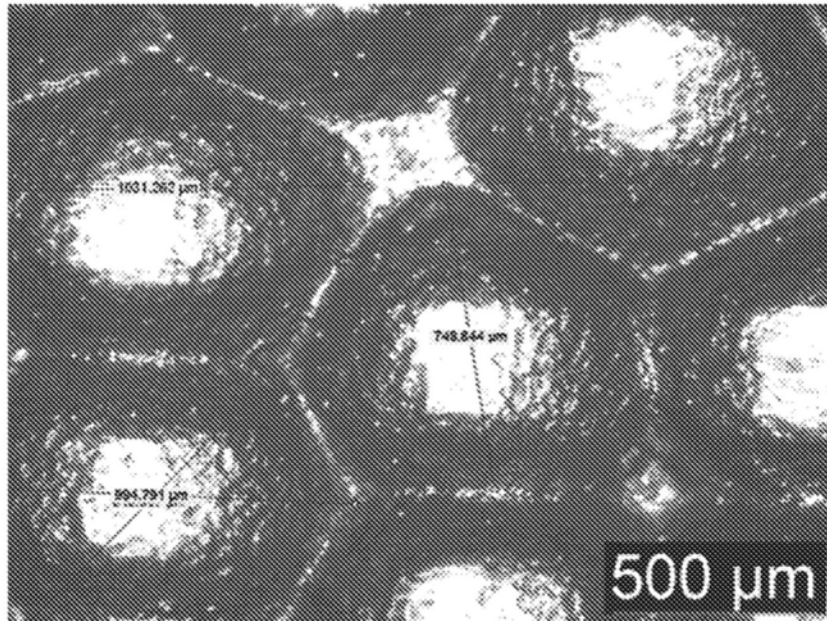


图10

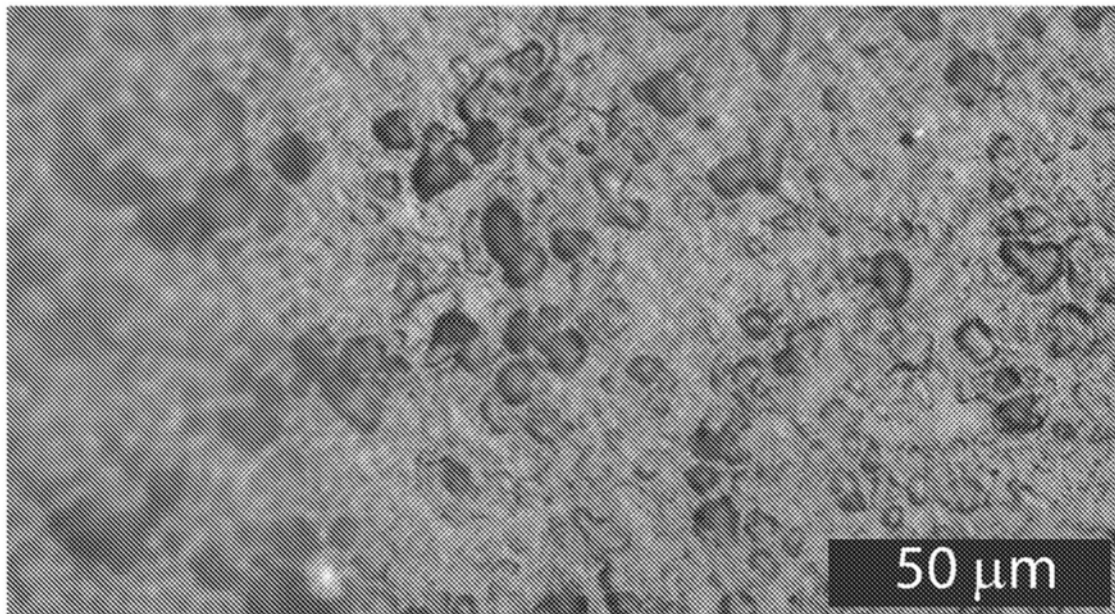


图11