



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113614152 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 05

(21) 申请号 202080022139.X

马修·A·亚斯特

(22) 申请日 2020.03.25

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(30) 优先权数据

代理人 王潜 郭国清

62/825,875 2019.03.29 US

62/825,931 2019.03.29 US

62/989,956 2020.03.16 US

(51) Int.Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.09.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2020/052813 2020.03.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/201928 EN 2020.10.08

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 周宁 蒂纳·诺瑟普

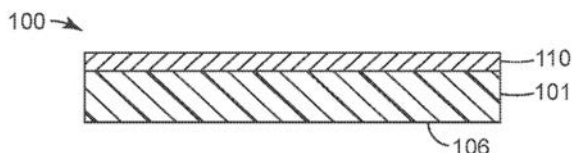
权利要求书3页 说明书47页 附图6页

(54) 发明名称

适用于图形制品的包含聚乳酸聚合物的膜

(57) 摘要

本发明描述了一种包含第一膜层的制品,所述第一膜层包含聚乳酸聚合物(半结晶聚乳酸聚合物;无定形聚乳酸聚合物;或它们的混合物);T_g为至少25°C的第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物;增塑剂。在一些实施方案中,所述膜层还包含无机颜料和/或水解稳定剂。在其他实施方案中,所述膜具有小于10J/g的净熔融吸热 ΔH_{nm1} 。还描述了制备图形膜的方法。



1. 一种制品,所述制品包含第一膜层,所述第一膜层包含半结晶聚乳酸聚合物;任选的无定形聚乳酸聚合物; T_g 为至少 25°C 的第二聚合物;增塑剂;水解稳定剂;以及无机颜料,所述无机颜料的量使得聚乳酸聚合物与无机颜料的比率小于4.5:1。
2. 根据权利要求1所述的制品,其中所述无机颜料包括 TiO_2 。
3. 根据权利要求1至2所述的制品,其中无机颜料的量为所述第一膜层的至少15重量%、至少16重量%、至少17重量%、至少18重量%、至少19重量%或至少20重量%。
4. 根据权利要求1至3所述的制品,其中聚乳酸聚合物与无机颜料的所述比率为至少1:1,并且小于4.4:1、4.3:1、4.2:1、4.1:1或4:1。
5. 根据权利要求1至4所述的制品,其中所述第二聚合物为聚乙酸乙烯酯聚合物。
6. 根据权利要求5所述的制品,其中所述水解稳定剂是碳二亚胺化合物。
7. 根据权利要求1至6所述的制品,其中所述制品是图形膜,所述图形膜还包括靠近所述膜层的主表面的图形。
8. 根据权利要求7所述的制品,其中所述图形包括经干燥和/或经固化的油墨层。
9. 根据权利要求8所述的制品,其中所述油墨层为经干燥和/或经固化的辐射固化油墨、有机溶剂基油墨或水基油墨。
10. 根据权利要求7至9所述的制品,所述制品还包含设置在所述图形上的表涂层或覆盖膜。
11. 根据权利要求10所述的制品,其中所述覆盖膜是用粘合剂层粘结到所述图形的。
12. 根据权利要求10至11所述的制品,其中所述覆盖膜包含半结晶聚乳酸聚合物。
13. 根据权利要求1至12所述的制品,其中所述第一膜层包含无定形聚乳酸聚合物。
14. 根据权利要求1至13所述的制品,其中所述第二聚合物包含分子量在 $75,000\text{g/mol}$ 至 $1,000,000\text{g/mol}$ 范围内的聚乙酸乙烯酯聚合物。
15. 根据权利要求1至14所述的制品,其中基于一种或多种聚乳酸聚合物、第二聚合物和增塑剂的总量计,所述增塑剂以在5重量%或35重量%范围内的量存在。
16. 根据权利要求1至15所述的制品,所述制品还包含处于在约0.01重量%至约1重量%范围内的量的成核剂。
17. 根据权利要求1至16所述的制品,其中所述第一膜层的特征还在于以下特性中的一种或组合:
 - i) 其中当在 80°C 下老化24小时时,所述第一膜层没有表现出增塑剂迁移;
 - ii) 其中对于以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率进行的第二加热扫描,所述第一膜层具有小于 40°C 、 35°C 、 30°C 、 25°C 或 20°C 的 T_g ;
 - iii) 其中对于600%/分钟的应变速率,所述第一膜层具有50%至600%的拉伸伸长率;
 - iv) 其中对于600%/分钟的应变速率,所述第一膜层具有50MPa至1100MPa的拉伸模量;以及

v) 其中当以2°C/min的速率加热时,所述第一膜层在25°C至80°C的温度范围内具有至少1MPa、至少2MPa、至少3MPa、至少4MPa、至少5MPa、至少6MPa、至少7MPa、至少8MPa、至少9MPa或至少10MPa的通过动态力学分析测定的拉伸储能模量。

18. 根据权利要求1至17所述的制品,其中对于以10°C/min的速率进行的第一加热扫描,所述第一膜层具有小于10J/g的净熔融吸热 ΔH_{nm1} 。

19. 根据权利要求1至18所述的制品,其中所述第一膜层为退火膜。

20. 根据权利要求1至18所述的制品,其中所述第一膜层为未退火膜。

21. 根据权利要求1至20所述的制品,其中所述制品还包含设置在相对表面上的背衬作为膜层。

22. 根据权利要求1至21所述的制品,其中所述制品还包含设置在所述膜层或背衬的相对表面上的压敏粘合剂。

23. 根据权利要求1至22所述的制品,其中所述第一膜层包含组合物,对于以10°C/min的速率进行的第二加热扫描,所述组合物具有小于10J/g的净熔融吸热 ΔH_{nm2} 。

24. 一种制品,所述制品包含
第一膜层,所述第一膜层包含
聚乳酸聚合物;

Tg为至少25°C的第二聚合物;

增塑剂;

水解稳定剂;以及

无机颜料,所述无机颜料的量使得聚乳酸聚合物与无机颜料的比率小于4.5:1。

25. 根据权利要求24所述的制品,其中所述第一膜层包含半结晶聚乳酸聚合物、无定形聚乳酸聚合物或它们的混合物。

26. 根据权利要求24至25所述的制品,其中所述制品的特征还在于权利要求2至23中限定的技术特征。

27. 一种制品,所述制品包含第一膜层,所述第一膜层包含
半结晶聚乳酸聚合物;

任选的无定形聚乳酸聚合物;

Tg为至少25°C的第二聚合物;

增塑剂;

成核剂;

其中对于以10°C/min的速率进行的第一加热扫描,所述膜组合物具有小于10J/g的净熔融吸热 ΔH_{nm1} 。

28. 根据权利要求27所述的制品,其中所述第一膜层还包含水解稳定剂。

29. 根据权利要求27至28所述的制品,其中所述第一膜层还包含无机颜料。

30. 根据权利要求29所述的制品,其中所述无机颜料的量使得聚乳酸聚合物与无机颜料的比率小于4.5:1、4.4:1、4.3:1、4.2:1、4.1:1或4:1。

31. 根据权利要求27至30所述的制品,其中所述制品的特征还在于权利要求2至23中限定的技术特征。

32. 一种制品,所述制品包含第一膜层,所述第一膜层包含无定形聚乳酸聚合物;

Tg为至少25°C的第二聚合物；
增塑剂；其中对于以10°C/min的速率进行的第一加热扫描，所述第一膜层具有小于10J/g的净熔融吸热 ΔH_{nm1} 。

33. 根据权利要求32所述的制品，其中所述制品的特征还在于权利要求2至23和28至31中限定的技术特征。

34. 一种制品，所述制品包含
第一膜层，所述第一膜层包含
半结晶聚乳酸聚合物；
任选的无定形聚乳酸聚合物；
Tg为至少25°C的第二（聚乙酸乙烯酯）聚合物；
增塑剂；以及
无机颜料，所述无机颜料的量使得聚乳酸聚合物与无机颜料的比率小于4.5:1。

35. 一种制品，所述制品包含
膜层，所述膜层包含
半结晶聚乳酸聚合物；
任选的无定形聚乳酸聚合物；
Tg为至少25°C的第二聚合物；
增塑剂；
一种或多种碳二亚胺水解稳定剂。

36. 根据权利要求34至35所述的制品，其中所述制品的特征还在于权利要求2至23和28至31中限定的技术特征。

37. 一种制备图形膜的方法，所述方法包括：
提供包含根据权利要求1至36所述的第一膜层的膜；以及
在所述膜上提供图形。

38. 根据权利要求37所述的方法，其中在所述膜上提供图形包括用油墨印刷所述第一膜层。

39. 根据权利要求37所述的方法，其中所述第一膜层在印刷之前退火。

40. 根据权利要求37所述的方法，其中所述第一膜层在印刷之前未退火。

41. 根据权利要求37至40所述的方法，其中对于以10°C/min的速率进行的第一加热扫描，所述第一膜层具有小于10J/g的净熔融吸热 ΔH_{nm1} 。

42. 根据权利要求41所述的方法，其中对于在印刷时以10°C/min的速率进行的第一加热扫描，所述第一膜层具有小于10J/g的净熔融吸热 ΔH_{nm1} 。

适用于图形制品的包含聚乳酸聚合物的膜

背景技术

[0001] W02017/222824描述了包含基于半结晶聚乳酸的膜的图形制品。

发明内容

[0002] 在一个实施方案中,描述了一种包含第一膜层的制品,该第一膜层包含聚乳酸聚合物(例如,半结晶聚乳酸聚合物;无定形聚乳酸聚合物;或它们的混合物); T_g 为至少 25°C 的第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物;增塑剂;以及无机颜料,该无机颜料的量使得聚乳酸聚合物与无机颜料的比率小于4.5:1、4.4:1、4.3:1、4.2:1或4.1:1。在一些实施方案中,无机颜料包括 TiO_2 。无机颜料的量通常为第一膜层的至少15重量%、至少16重量%、至少17重量%、至少18重量%、至少19重量%或至少20重量%。在一些实施方案中,聚乳酸聚合物与无机颜料的比率为至少1:1。在一些实施方案中,第一膜层还包含水解稳定剂。在一些实施方案中,制品为图形膜,该图形膜还包括靠近膜层的主表面的图形。

[0003] 在另一个实施方案中,描述了一种包含膜层的制品,该膜层包含半结晶聚乳酸聚合物;任选的无定形聚乳酸聚合物; T_g 为至少 25°C 的第二聚合物;增塑剂;以及一种或多种碳二亚胺水解稳定剂。在一些实施方案中,制品为图形膜,该图形膜还包括靠近膜层的主表面的图形。在典型的实施方案中,图形包括经干燥和/或经固化的油墨层。油墨层通常为经干燥和/或经固化的辐射固化油墨、有机溶剂基油墨或水基油墨。在一些实施方案中,膜层是透明覆盖膜或背衬膜。在其他实施方案中,膜层为还包含无机颜料的背衬膜。

[0004] 在其他实施方案中,描述了以下制品:该制品包含聚乳酸聚合物(例如,半结晶聚乳酸聚合物;无定形聚乳酸聚合物;或它们的混合物); T_g 为至少 25°C 的第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物;以及增塑剂;其中膜具有小于 10J/g 的净熔融吸热 ΔH_{nm1} 。在一个实施方案中,(例如,未退火的)第一膜层包含半结晶聚乳酸聚合物;任选的无定形聚乳酸聚合物;以及成核剂。在另一个实施方案中,第一膜层包含无定形聚乳酸聚合物以及任选半结晶聚乳酸聚合物。

[0005] 在另一个实施方案中,描述了一种制备图形膜的方法,该方法包括:

[0006] 提供包含如本文所述的第一膜层的膜;以及在该膜上提供图形。第一膜层可为退火的或未退火的。在一些实施方案中,对于第一加热扫描,第一膜层在制造和/或印刷时具有小于 10J/g 的净熔融吸热 ΔH_{nm1} 。

附图说明

[0007] 图1至图8为各种图形膜的示意性横截面。

[0008] 图9为包含成核剂的组合物的代表性DSC曲线,该组合物在冷却期间表现出尖锐的结晶峰放热。

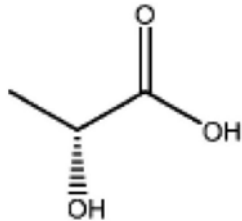
[0009] 图10为不含成核剂的组合物的代表性DSC曲线,该组合物在冷却期间未表现出结晶峰放热。

[0010] 图11描绘实施例12的动态力学分析结果。

[0011] 图12描绘实施例16的动态力学分析结果。

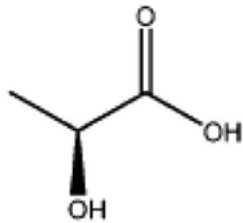
具体实施方式

[0012] 本文所述的(例如,图形)制品包含至少一层,即包含聚乳酸(“PLA”)聚合物膜的第一膜层。乳酸为通过玉米淀粉或蔗糖的细菌发酵获得的可再生材料,并且因此被认为是天然或换句话说“生物质”材料。乳酸具有两种光学异构体:L-乳酸(也称为(S)-乳酸),以及D-乳酸(也称为(R)-乳酸),如下所示:



D-乳酸

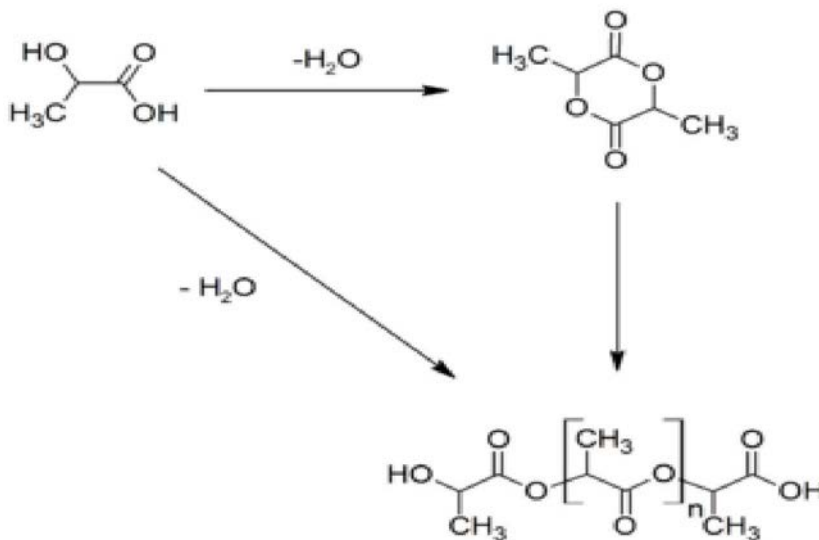
[0013]



L-乳酸

[0014] 乳酸的聚酯化提供聚乳酸聚合物。

[0015] 更典型地,通常将乳酸转化为环状丙交酯单体,并且丙交酯进行开环聚合,诸如如下所示:



[0016]

[0017] 所得聚合物材料通常称为聚交酯聚合物。

[0018] 结晶度并且因此许多重要的特性在很大程度上受所用的D和/或内消旋丙交酯与L环状丙交酯单体的比率控制。同样,对于通过乳酸的直接聚酯化制备的聚合物,结晶度在很大程度上受衍生自D-乳酸的聚合单元与衍生自L-乳酸的聚合单元的比率控制。

[0019] 在一些实施方案中,本文所述的(例如,图形)制品的第一膜层通常包含单独或与

无定形PLA聚合物组合的半结晶PLA聚合物。

[0020] 在一些实施方案中,半结晶PLA聚合物通常包含至少90重量%、91重量%、92重量%、93重量%、94重量%或95重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如,L-丙交酯)和不大于10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%或5重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如,D-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。在其它实施方案中,半结晶PLA聚合物包含至少96重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如,L-丙交酯)和小于4重量%、3重量%或2重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如,D-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。同样,根据膜中半结晶PLA聚合物的浓度,膜包含甚至更低浓度的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如,D-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。例如,如果膜组合物包含15重量%的具有约2重量%的D-丙交酯和/或内消旋丙交酯的半结晶PLA,则膜组合物包含约0.3重量%的D-丙交酯和/或内消旋丙交酯。膜通常包含不大于9重量%、8重量%、7重量%、6重量%、5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、1.5重量%、1.0重量%、0.5重量%、0.4重量%、0.3重量%、0.2重量%或0.1重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如,D-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。半结晶PLA的合适的示例包括Natureworks™Ingeo™4042D和4032D。文献中已将这些聚合物描述为具有约200,000g/mol的分子量Mw;约100,000g/mol的Mn;以及约2.0的多分散度。

[0021] 另选地,半结晶PLA聚合物可包含至少90重量%、91重量%、92重量%、93重量%、94重量%或95重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如,D-丙交酯)和不大于10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%或5重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如,L-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。在其它实施方案中,半结晶PLA聚合物包含至少96重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如,D-丙交酯)和小于4重量%、3重量%或2重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如,L-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。同样,根据膜中半结晶PLA聚合物的浓度,膜包含甚至更低浓度的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如,L-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。例如,如果膜组合物包含15重量%的具有约2重量%的L-丙交酯和/或内消旋丙交酯的半结晶PLA,则膜组合物包含约0.3重量%的L-丙交酯和/或内消旋丙交酯。膜通常包含不大于9重量%、8重量%、7重量%、6重量%、5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、1.5重量%、1.0重量%、0.5重量%、0.4重量%、0.3重量%、0.2重量%或0.1重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如,L-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。这种半结晶PLA的示例可以作为“Synterra™PDLA”购得。

[0022] 第一膜层还可包含与半结晶PLA共混的无定形PLA聚合物。在其他实施方案中,第一膜层单独或与低浓度的半结晶PLA组合包含无定形PLA聚合物,使得组合物和膜具有低水平的结晶度。可优选包含无定形PLA聚合物以用于改善膜与有机溶剂基油墨的适印性。

[0023] 在一些实施方案中,无定形PLA通常包含不超过90重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元和大于10重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如,D-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。在一些实施方案中,无定形PLA包含至少80重量%或85重量%的衍生自L-乳酸(例如,L-丙交酯)的聚合单元。在一些实施方案中,无定形PLA包含不大于20重量%或15重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如,D-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。合适的无定形PLA包括Natureworks™Ingeo™4060D级。文献中已将该聚合物描述为具有约180,000g/mol的分子量Mw。

[0024] 另选地,无定形PLA通常包含不超过90重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元和大于

10重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如,L-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。在一些实施方案中,无定形PLA包含至少80重量%或85重量%的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如,D-丙交酯)。在一些实施方案中,无定形PLA包含不大于20重量%或15重量%的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如,L-丙交酯和/或内消旋丙交酯)。

[0025] 在一些实施方案中,半结晶PLA聚合物和无定形PLA聚合物两者通常包含高浓度的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如,L-丙交酯)和低浓度的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如,D-丙交酯)。

[0026] 在其它实施方案中,半结晶PLA聚合物和无定形PLA聚合物两者通常包含高浓度的衍生自D-乳酸的聚合单元(例如,D-丙交酯)和低浓度的衍生自L-乳酸的聚合单元(例如,L-丙交酯)。

[0027] PLA聚合物优选为“膜级”聚合物,其在210°C下在2.16kg的质量下具有不大于25g/min、20g/min、15g/min或10g/min的熔体流动速率(如根据ASTM D1238测量)。在一些实施方案中,PLA聚合物在210°C下具有小于10g/min或9g/min的熔体流动速率。熔体流动速率与PLA聚合物的分子量有关。PLA聚合物通常具有以下的通过凝胶渗透色谱法用聚苯乙烯标准物确定的重均分子量(Mw):至少50,000g/mol;75,000g/mol;100,000g/mol;125,000g/mol;150,000g/mol。在一些实施方案中,分子量(Mw)不大于400,000g/mol;350,000g/mol或300,000g/mol。

[0028] PLA聚合物通常具有在约25MPa至150MPa范围内的拉伸强度;在约1000MPa至7500MPa范围内的拉伸模量;以及至少3%、4%或5%、最多至约10%或15%的拉伸伸长率。在一些实施方案中,PLA聚合物的断裂拉伸强度为至少30MPa、35MPa、40MPa、45MPa或50MPa。在一些实施方案中,PLA聚合物的拉伸强度不大于125MPa、100MPa或75MPa。在一些实施方案中,PLA聚合物的拉伸模量为至少1500MPa、2000MPa、2500MPa或3000MPa。在一些实施方案中,PLA聚合物的拉伸模量不大于7000MPa、6500MPa、6000MPa、5500MPa、5000MPa或4000MPa。此类拉伸和伸长特性可通过ASTM D882确定,并且通常由此类PLA聚合物的制造商或供应商报告。

[0029] PLA聚合物通常具有如可通过如在下面的实施方案中所述的差示扫描量热法(DSC)测定的在约50°C至65°C范围内的玻璃化转变温度T_g。在一些实施方案中,T_g为至少51°C、52°C、53°C、54°C或55°C。

[0030] 半结晶PLA聚合物通常具有在140°C至175°C、180°C、185°C或190°C范围内的(例如,峰值)熔点。在一些实施方案中,(例如,峰值)熔点为至少145°C、150°C或155°C。通常包含单独的或与无定形PLA聚合物组合的半结晶PLA的PLA聚合物可在180°C、190°C、200°C、210°C、220°C或230°C的温度下熔融加工。

[0031] 在一个实施方案中,PLA聚合物可结晶以形成立构复合物(大分子,1987年,第20卷,第4期,第904--906页(Macromolecules,1987,20(4),pp 904-906))。当PLLA(由大部分L-乳酸或L-丙交酯单元聚合的PLA均聚物)与PDLA(由大部分D-乳酸或D-丙交酯单元聚合的PLA均聚物)共混时,形成PLA立构复合物。因为PLA的立构复合晶体的熔融温度在210°C-250°C的范围内,该晶体受到关注。较高熔融温度的立构复合PLA晶体增加PLA基材料的热稳定性。还已知PLA立构晶体有效地成核PLA均聚物结晶(聚合物,第47卷,第15期,2006年7月12日,第5430页(Polymer,Volume 47,Issue 15,12July 2006,Page 5430))。该成核作用增加

PLA基材料的总体结晶度百分比,从而增加材料的热稳定性。

[0032] 基于PLA聚合物、第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物和增塑剂的总重量计,第一膜层通常包含至少25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、41重量%、42重量%、43重量%、44重量%、45重量%、46重量%、47重量%、48重量%、49重量%或50重量%的量的半结晶PLA聚合物、或半结晶PLA与无定形PLA的共混物、或无定形PLA。PLA聚合物的总量通常不大于PLA聚合物、第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物和增塑剂的总重量的90重量%、85重量%、80重量%、75重量%或70重量%。

[0033] 当膜组合物包含半结晶PLA和无定形PLA的共混物时,基于PLA聚合物、第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物和增塑剂的总重量计,半结晶PLA的量通常为至少5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%、15重量%、16重量%、17重量%、18重量%、19重量%或20重量%。在一些实施方案中,基于PLA聚合物、第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物和增塑剂的总重量计,无定形PLA聚合物的量在10重量%、15重量%、25重量%或30重量%至最高45重量%、50重量%、55重量%或60重量%的范围内。无定形PLA聚合物的量可大于结晶聚合物的量。在一些实施方案中,无定形PLA聚合物与结晶PLA聚合物的重量比为至少1:1、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1或3.5:1。在一些实施方案中,无定形PLA聚合物与结晶PLA聚合物的重量比不大于15:1、14:1、13:1、12:1、11:1、10:1、9:1、8:1、7:1、6:1、5:1、4.5:1或4:1。

[0034] 在其他实施方案中,膜组合物单独或与低浓度的半结晶PLA聚合物组合包含无定形PLA聚合物。在该实施方案中,基于PLA聚合物、第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物和增塑剂的总重量计,半结晶PLA聚合物的量可为零或小于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%、1重量%。

[0035] 膜组合物还包含第二聚合物,诸如聚乙酸乙烯酯聚合物。第二聚合物可改善PLA与增塑剂的相容性,使得可在没有增塑剂迁移的情况下增加增塑剂浓度(如通过在下面的实施例中所述的测试方法测定)。

[0036] 第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物具有至少25°C、30°C、35°C或40°C的T_g。第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物的T_g通常不大于80°C、75°C、70°C、65°C、60°C、55°C、50°C或45°C。

[0037] 第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物通常具有以下重均分子量或数均分子量(如通过尺寸排阻色谱法用聚苯乙烯标准物测定):至少50,000g/mol;75,000g/mol;100,000g/mol;125,000g/mol;150,000g/mol;175,000g/mol;200,000g/mol;225,000g/mol或250,000g/mol。在一些实施方案中,分子量(M_w)不大于2,000,000g/mol;1,500,000g/mol;1,000,000g/mol;750,000g/mol;500,000g/mol;450,000g/mol;400,000g/mol;350,000g/mol或300,000g/mol。在一些实施方案中,第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物的分子量大于一种或多种PLA聚合物的分子量。在一个实施方案中,第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物可被表征为在20°C下在10重量%乙酸乙酯溶液中具有在10mPa*s至50mPa*s或100mPa*s范围内的粘度。在另一个实施方案中,第二(例如,聚乙烯乙酸酯)聚合物可被表征为在20°C下在5重量%乙酸乙酯溶液中具有在5mPa*s至20mPa*s范围内的粘度。

[0038] 在一些有利的实施方案中,第二聚合物为聚乙酸乙烯酯聚合物。聚乙酸乙烯酯聚合物通常为均聚物。然而,聚合物可包含相对低浓度的衍生自其它共聚单体的重复单元,前提条件是聚乙酸乙烯酯聚合物的T_g在先前所述的范围内。其它共聚单体包括例如丙烯酸类

单体,诸如丙烯酸和丙烯酸甲酯;乙烯基单体,诸如氯乙烯和乙烯基吡咯烷酮;以及C₂-C₈亚烷基单体,诸如乙烯。衍生自聚乙酸乙烯酯聚合物的其它共聚单体的重复单元的总浓度通常不大于10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%或5重量%。在一些实施方案中,衍生自聚乙酸乙烯酯聚合物的其它共聚单体的重复单元的浓度通常不大于4重量%、3重量%、2重量%、1重量%或0.5重量%。聚乙酸乙烯酯聚合物通常具有低水平的水解。聚乙酸乙烯酯的水解成乙烯醇单元的聚合单元通常不大于10摩尔%、9摩尔%、8摩尔%、7摩尔%、6摩尔%、5摩尔%、4摩尔%、3摩尔%、2摩尔%、1摩尔%或0.5摩尔%的聚乙酸乙烯酯聚合物。

[0039] 聚乙酸乙烯酯聚合物可从包括以下的各种供应商商购获得:以商品名VINNAPAS™购自瓦克公司(Wacker)和以商品名VINAVID购自伊利诺伊州芝加哥西部的维纳欧美国公司(Vinavid Americas Corporation, West Chicago, IL)。在与PLA组合之前,此类聚乙酸乙烯酯聚合物通常为(例如,白色)固体粉末或无色珠粒形式。在一些实施方案中,聚乙酸乙烯酯聚合物(例如,粉末,在与PLA聚合物组合之前)不是水可再分散的。

[0040] 可利用单一的第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物或者两种或更多种第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物的组合。

[0041] 基于PLA聚合物、第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物和增塑剂的总重量计,在本文所述的第一膜层中存在的第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物的总量为至少约5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%或10重量%并且通常不大于约50重量%、45重量%或40重量%。在一些实施方案中,第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物的浓度以至少11重量%、12重量%、13重量%、14重量%、15重量%、16重量%、17重量%、18重量%、19重量%或20重量%的量存在。

[0042] 在一些实施方案中,第一膜层(例如,组合物)通常具有小于40℃、39℃、38℃、37℃、36℃、35℃、34℃、33℃、32℃、31℃、30℃、29℃、28℃、27℃、26℃、25℃、24℃、23℃、22℃、21℃或20℃的T_g。当在80℃下老化24小时(根据实施例中所所述的测试方法)时,第一膜层不表现出增塑剂迁移。这些特性可归因于包含第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物。

[0043] 第一膜层还包含增塑剂。基于PLA聚合物、第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物和增塑剂的总重量计,膜组合物中增塑剂的总量通常在约5重量%至约30重量%、35重量%、40重量%、45重量%或50重量%的范围内。在一些实施方案中,增塑剂浓度为膜组合物的至少6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%或15重量%。在一些实施方案中,增塑剂浓度不大于膜组合物的25重量%、24重量%、23重量%、22重量%、21重量%、20重量%、19重量%、18重量%、17重量%、16重量%、15重量%或10重量%。

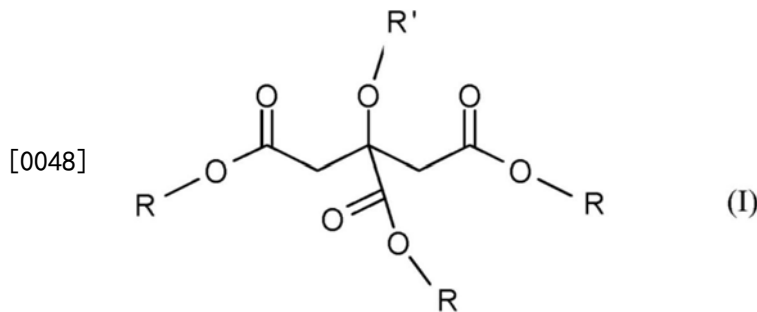
[0044] 本领域已经描述了能够使PLA增塑的各种增塑剂。增塑剂在25℃下通常为液体并且通常具有在约200g/mol至10,000g/mol范围内的分子量。在一些实施方案中,增塑剂的分子量不大于5,000g/mol。在其它实施方案中,增塑剂的分子量不大于4,000g/mol、3,000g/mol、2,000g/mol或1,000g/mol。可利用增塑剂的各种组合。

[0045] 在一些实施方案中,增塑剂不包含丙交酯的(例如,聚合)部分。

[0046] 增塑剂优选包含一种或多种烷基或脂族酯或醚基团。通常优选多官能酯和/或醚。这些包括烷基磷酸酯、二烷基醚二酯、三羧酸酯、环氧化油和酯、聚酯、聚乙二醇二酯、烷基

烷基醚二酯、脂族二酯、烷基醚单酯、柠檬酸酯、二羧酸酯、植物油及其衍生物、以及甘油酯。此类增塑剂通常缺少芳族基团和卤素原子,并且预期是可生物降解的。此类增塑剂通常还包含具有C₂至C₁₀碳链长度的直链或支链烷基端基基团。

[0047] 在一个实施方案中,增塑剂为由下式(I)表示的生物基柠檬酸酯基增塑剂:



[0049] 其中

[0050] R独立地为可相同或不同的烷基基团;以及

[0051] R' 为H或(C₁至C₁₀)酰基基团。

[0052] R通常独立地为具有C₁至C₁₀碳链长度的直链或支链烷基基团。在一些实施方案中,R为C₂至C₈或C₂至C₄直链烷基基团。在一些实施方案中,R' 为乙酰基。在其它实施方案中,至少一个R为具有C₅或更大的碳链长度的支链烷基基团。在一些实施方案中,支链烷基基团具有不大于8的碳链长度。

[0053] 代表性的柠檬酸酯基增塑剂包括例如柠檬酸三乙酯、柠檬酸乙酰基三乙酯、柠檬酸三丁酯、柠檬酸乙酰基三丁酯、柠檬酸三己酯、柠檬酸乙酰基三己酯、柠檬酸三辛酯、柠檬酸乙酰基三辛酯、柠檬酸丁酰基三己酯、柠檬酸乙酰基三-3-甲基丁酯、柠檬酸乙酰基三-2-甲基丁酯、柠檬酸乙酰基三-2-乙基己酯和柠檬酸乙酰基三-2-辛基酯。一种代表性的柠檬酸酯基增塑剂为柠檬酸乙酰基三正丁酯,以商品名CITROFLEX A-4PLASTICIZER购自印第安纳州印第安纳波利斯的凡特鲁斯特产品公司(Vertellus Specialties, Incorporated, Indianapolis, IN)。

[0054] 在另一个实施方案中,增塑剂包含聚乙二醇主链和酯烷基端基基团。聚乙二醇链段的分子量通常为至少100g/mol、150g/mol或200g/mol并且不大于1,000g/mol。在一些实施方案中,聚乙二醇链段具有不大于900g/mol、800g/mol、700g/mol或600g/mol分子量。示例包括以商品名“TegMeR™809”购自伊利诺伊州芝加哥的赫斯塔公司(Hallstar, Chicago, IL)的聚乙二醇(400)二乙基己酸酯和以商品名“TegMeR™804”购自伊利诺伊州芝加哥的赫斯塔公司(Hallstar, Chicago, IL)的四乙二醇二乙基己酸酯。

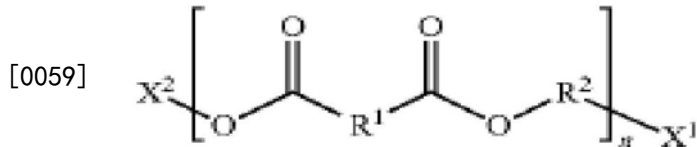
[0055] 在另一个实施方案中,增塑剂可表征为聚合己二酸酯(即,衍生自己二酸的聚酯),诸如可以从田纳西州金斯波特的伊士曼公司(Eastman, Kingsport, TN)商购获得,如Admex™6995。

[0056] 在另一个实施方案中,增塑剂是取代或未取代的脂族聚酯,诸如美国专利8,158,731中所述;该文献以引用方式并入本文。

[0057] 在一些实施方案中,脂族聚酯增塑剂包含衍生自琥珀酸、戊二酸、己二酸和/或癸二酸的重复单元。在一些实施方案中,本文所公开的聚合物共混物的聚酯包含可衍生自1,3-丙二醇和/或1,2-丙二醇的重复单元。在一些实施方案中,本文所公开的聚合物共混物的

聚酯包含一种或两种可衍生自1-辛醇、1-癸醇和/或它们的混合物的封端单元。在一些实施方案中,本文所公开的聚合物共混物的聚酯包含可衍生自琥珀酸、戊二酸、己二酸和/或癸二酸的重复单元;可衍生自1,3-丙二醇和/或1,2-丙二醇的重复单元;以及一种或两种可衍生自1-辛醇、1-癸醇和/或它们的混合物的封端单元。

[0058] 在一些实施方案中,脂族聚酯增塑剂具有下式:



[0060] 其中n为1至1000;R¹选自共价键和具有1至18个碳原子的取代或未取代的脂族烃基团;R²为具有1至20个碳原子的取代或未取代的脂族烃基团;X¹选自-OH、-O₂C-R¹-CO₂H和-O₂C-R¹-CO₂R³;X²选自-H、-R²-OH和R³;并且R³为具有1至20个碳原子的取代或未取代的脂族烃基团。在一些实施方案中,聚酯具有上式,前提条件是如果X¹为-OH或-O₂C-R¹-CO₂H,则X²为R³。

[0061] 选择重复单元的数目n,使得脂族聚酯增塑剂具有先前所述的分子量。

[0062] 在一些实施方案中,R¹、R²和/或R³为烷基基团。R¹烷基基团可具有例如1至18个碳原子、1至10个碳原子、1至8个碳原子、2至7个碳原子、2至6个碳原子、2至5个碳原子、2至4个碳原子和/或3个碳原子。R¹例如可选自-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-和-(CH₂)₈-。R²烷基基团可具有例如1至20个碳原子、1至10个碳原子、1至8个碳原子、2至7个碳原子、2至6个碳原子、2至5个碳原子、2至4个碳原子和/或3个碳原子。R²例如可选自-(CH₂)₃-、-CH₂CH(CH₃)-和-CH(CH₃)CH₂-。R³烷基基团可具有例如1至20个碳原子、1至18个碳原子、2至16个碳原子、3至14个碳原子、4至12个碳原子、6至12个碳原子、8至12个碳原子和/或8至10个碳原子。R³例如也可为包含-(CH₂)₇CH₃和-(CH₂)₉CH₃的混合物。

[0063] 在一些实施方案中,R¹为具有1至10个碳的烷基基团,R²为具有1至10个碳的烷基基团,并且R³为具有1至20个碳的烷基基团。在其它实施方案中,R¹为具有2至6个碳的烷基基团,R²为具有2至6个碳的烷基基团,并且R³为具有8至12个碳的烷基基团。在其它实施方案中,R¹为具有2至4个碳的烷基基团,R²为具有2至3个碳的烷基基团,并且R³为具有8至10个碳的烷基基团。在另一个实施方案中,R¹选自-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-和-(CH₂)₈- ,R²选自-(CH₂)₃-、-CH₂CH(CH₃)-和-CH(CH₃)CH₂- ,并且R³为包含-(CH₂)₇CH₃和-(CH₂)₉CH₃的混合物。

[0064] 脂族聚酯增塑剂可具有约零至约20或更大的酸值。聚酯的酸值可通过用于测量中和一克的聚酯样品中的游离酸所需的氢氧化钾的克数的已知方法确定。

[0065] 具有低酸值的增塑剂通常优选用于膜的储存寿命稳定性和/或耐久性。在一些实施方案中,增塑剂的酸值优选不大于10、9、8、7、6、5、4、3、2或1。

[0066] 脂族聚酯增塑剂可具有约零至约110,例如约1至约40、约10至约30、约15至约25、约30至约110、约40至约110、约50至约110和/或约60至约90的羟值。聚酯还可具有大于约110的羟值。聚酯的羟值可通过用于测量羟基基团的已知方法诸如由ASTM测试方法D4274所述的方法确定。

[0067] 一种代表性的脂族聚酯增塑剂可以商品名HALLGREEN R-8010TM购自伊利诺伊州芝加哥的郝斯达公司(Hallstar, Chicago, IL)。

[0068] 在一些实施方案中,增塑剂化合物通常具有很少或没有羟基基团。在一些实施方案中,相对于增塑剂化合物的总重量,羟基基团的重量%不大于10重量%、9重量%、6重量%、7重量%、6重量%、5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、1重量%。在一些实施方案中,增塑剂化合物不含羟基基团。因此,在该实施方案中,增塑剂不为甘油或水。

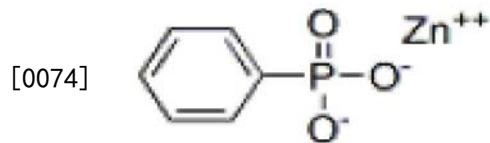
[0069] 为了促进(例如,半结晶PLA的)结晶速率,成核剂也可存在于PLA膜组合物中。合适的一种或多种成核剂包括例如无机矿物、有机化合物、有机酸和酰亚胺的盐、具有高于PLA的加工温度的熔点的细分结晶聚合物、以及前述两种或更多种的组合。合适的成核剂通常具有至少25纳米或至少0.1微米的平均粒度。也可使用两种或更多种不同成核剂的组合。

[0070] 可用的成核剂的示例包括例如滑石(水合硅酸镁- $H_2Mg_3(SiO_3)_4$ 或 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)、二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化锌、糖精钠盐、硅酸钙、苯甲酸钠、钛酸钙、芳族磺酸盐衍生物、氮化硼、酞菁铜、酞菁、糖精钠盐、等规聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等等。

[0071] 当存在有机成核剂时,基于膜组合物的总重量计,成核剂通常以至少0.01重量%、0.02重量%、0.03重量%、0.04重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.15重量%或0.2重量%、范围至最多约1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的浓度。当成核剂为无机氧化物填料,诸如二氧化硅、氧化铝、氧化锌和滑石时,浓度可更高。

[0072] 在一个实施方案中,成核剂可被表征为含磷的芳族有机酸的盐,诸如苯基膦酸锌、苯基膦酸镁、4-叔丁基苯基磷酸二钠和二苯基次膦酸钠。

[0073] 一种有利的成核剂为具有以下化学式的苯基膦酸锌:



[0075] 以商品名“Ecopromote”购自日产化学工业株式会社(Nissan Chemical Industries, Ltd)。

[0076] 在一些实施方案中,可使用无机填料来防止在储存和运输期间膜的层或卷的粘连或粘着。无机填料包括表面改性的或非表面改性的粘土和矿物。示例包括滑石、硅藻土、二氧化硅、云母、高岭土、二氧化钛、珍珠岩和钙硅石。

[0077] 有机生物材料填料包括改性的或非改性的多种林业和农业产品。示例包括纤维素、小麦、淀粉、改性淀粉、甲壳质、脱乙酰壳多糖、角蛋白、衍生自农业产品的纤维素材料、谷蛋白、面粉和瓜尔胶。术语“面粉”通常涉及具有源自一种且同一种植物来源的含蛋白质和含淀粉的部分的膜组合物,其中含蛋白质的部分和含淀粉的部分未被彼此分开。存在于面粉中的典型蛋白质为球蛋白、白蛋白、麦谷蛋白、黑麦醇溶蛋白、醇溶蛋白、谷蛋白。在典型的实施方案中,第一膜层包含很少或不包含有机生物材料填料诸如面粉。因此,有机生物材料填料(例如,面粉)的浓度小于总膜组合物的10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%、5重量%、4重量%、3重量%、2重量%或1重量%。

[0078] 在一些实施方案中,第一膜层包含抗粘连剂,诸如脂肪酸衍生物。一种合适的抗粘连剂为PLA聚合物、5重量%至10重量%的脂肪酸衍生物和20重量%至40重量%的二氧化硅的混合物,诸如以商品名SUKANO DC S511购自南卡罗莱纳州邓肯的苏卡诺聚合物公司(Sukano Polymers Corporation Duncan, SC)。

[0079] 第一膜层可任选地含有一种或多种常规添加剂。添加剂包括例如抗氧化剂、稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂、加工助剂、抗静电剂、着色剂、抗冲击助剂、填料(例如,硅藻土)、消光剂、阻燃剂(例如,硼酸锌)、颜料(例如,二氧化钛)等等。填料或颜料的一些示例包括无机氧化物材料,诸如氧化锌、二氧化钛、二氧化硅、炭黑、碳酸钙、三氧化铋、金属粉末、云母、石墨、滑石、陶瓷微球、玻璃或聚合物珠或泡、纤维、淀粉等等。

[0080] 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%。

[0081] 在一些实施方案中,第一(例如,印刷)膜层(例如,101)包含一种或多种无机颜料。合适的无机颜料的示例包括金属氧化物(包括混合金属氧化物)、金属硫化物和金属盐。示例包括二氧化钛、氧化锌、硫化锌和氧化铋。优选的无机颜料是金属氧化物。可使用无机颜料的各种组合。

[0082] 在一个实施方案中,无机颜料为细磨粉末形式的(例如金红石)二氧化钛。二氧化钛可提供白色膜层的不透明度以及光散射和UV吸收。一般来讲,颜料的折射率与其分散于其中的含PLA聚合物基质的折射率之间的差异越大,光散射越大。

[0083] 对于最有效的光散射,颜料粒径通常略小于待散射的光的波长的一半。因为眼睛对黄绿色光(约0.55 μm 波长)最敏感,所以用于塑料的商业 TiO_2 颜料通常具有直径在0.2 μm 至0.4 μm 范围内的中值粒度。由衍射赋予的光散射受粒子间距和平均颜料粒度的影响。如果粒子间隔太大或太近,则发生很少的衍射。如果颜料粒子太小,则光将不会“看到”颜料粒子。

[0084] 二氧化钛(例如,金红石)是用于塑料应用的有效UV辐射保护剂,因为它强烈吸收380nm以下的辐射。然后在水和氧气的存在下,金红石二氧化钛可用作光催化剂。在一些实施方案中,二氧化钛颜料表面涂覆有二氧化硅或其他金属氧化物以最小化该光催化潜能。在一些实施方案中,二氧化钛颜料包含至少1重量%、1.5重量%、2重量%、2.5重量%或3重量%的二氧化硅。二氧化钛颜料的二氧化硅含量通常不大于10重量%、9.5重量%、9重量%、8.5重量%、8重量%、7.5重量%、7重量%或6.5重量%。在一些实施方案中,二氧化钛颜料包括氧化铝表面处理。在一些实施方案中,二氧化钛颜料包含至少0.5重量%、1重量%或1.5重量%的氧化铝。二氧化钛颜料中的氧化铝含量通常不大于10重量%、9.5重量%、9重量%、8.5重量%、8重量%、7.5重量%、7重量%、6.5重量%、6重量%、5.5重量%、4.5重量%或4重量%。在一些实施方案中,二氧化钛颜料包括(例如,疏水性)有机表面处理。

[0085] 各种颜料可商购获得,诸如可以商品名Ti-Pure R-101、R-103、R-104、R-105、R-350和R-960购自科慕公司(Chemours Company)的二氧化钛。

[0086] 在一些实施方案中,颜料可与半结晶或无定形聚乳酸聚合物预共混,诸如在得自科莱恩公司(Clariant)的CLARIANT PLA 4060D TiO_2 MB和CLARIANT PLA 4032D TiO_2 MB的情况下。

[0087] 在一些实施方案中,(例如, TiO_2)一种或多种无机颜料的量为含PLA的第一膜层的至少1重量%、至少2重量%、至少3重量%、至少4重量%、至少5重量%、至少6重量%、至少7重量%、至少8重量%、至少9重量%、至少10重量%。在一些实施方案中,(例如, TiO_2)一种

或多种无机颜料的量为含PLA的第一膜层的至少11重量%、至少12重量%、至少13重量%、至少14重量%、至少15重量%、至少16重量%、至少17重量%、至少18重量%、至少19重量%、至少20重量%。(例如, TiO_2) 一种或多种无机颜料的量通常不大于含PLA的第一膜层的50重量%、45重量%、40重量%、35重量%或30重量%。

[0088] 总(例如,半结晶和无定形)聚乳酸聚合物与总(例如, TiO_2) 一种或多种无机颜料的比率可改变。在一些实施方案中,与(例如, TiO_2) 一种或多种无机颜料的总量相比,含PLA的第一膜层包含相对高量的总(例如,半结晶和无定形)聚乳酸聚合物。例如,当含PLA的第一膜层包含50重量%的聚乳酸聚合物和2重量%的(例如, TiO_2) 一种或多种无机颜料时,比率为50/2,或换句话说讲,为25:1。随着(例如, TiO_2) 一种或多种无机颜料的总量增加,比率减小。在一些实施方案中,总(例如,半结晶和无定形)聚乳酸聚合物与总(例如, TiO_2) 一种或多种无机颜料的比率小于20:1;15:1;或10:1。在一些实施方案中,总(例如,半结晶和无定形)聚乳酸聚合物与总(例如, TiO_2) 一种或多种无机颜料的比率小于9:1;8:1;7:1;6:1或5:1。例如,当第一膜层包含54.4重量%的聚乳酸聚合物并且11.3重量%的(例如, TiO_2) 一种或多种无机颜料为11.3时,比率为54.4/11.3,或换句话说讲,为4.8/1。

[0089] 在甚至更高浓度的(例如, TiO_2) 一种或多种无机颜料下,该比率进一步减小。在一些实施方案中,总(例如,半结晶和无定形)聚乳酸聚合物与总(例如, TiO_2) 一种或多种无机颜料的比率小于4.5:1;4.4:1;4.3:1;4.2:1;4.1:1;4:1;3.9:1;3.8:1;3.7:1;3.6:1;3.5:1;3.4:1;3.3:1;3.2:1;3.1:1或3:1。在一些实施方案中,比率为至少1:1;1.5:1或2:1。令人惊讶的是,在(例如, TiO_2) 一种或多种无机颜料的高负载下可获得高伸长率。

[0090] 在一个实施方案中,含PLA的膜层包含一种或多种水解稳定剂,也称为水解抑制剂。在一些实施方案中,第一膜层(例如,101)包含一种或多种水解稳定剂。在一些实施方案中,含PLA的覆盖膜(例如,401)包含一种或多种水解稳定剂。在其他实施方案中,第一膜层和含PLA的覆盖膜均包含一种或多种水解稳定剂。

[0091] 在一些实施方案中,水解稳定剂为碳二亚胺水解稳定剂,或换句话说讲,为包含一个或多个碳二亚胺基团的化合物或聚合物。

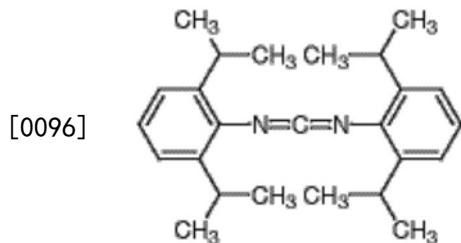
[0092] 包含碳二亚胺基团的化合物在例如美国专利5,210,170和5,614,483以及美国专利申请序列号2010/0093888A1中有所描述;该文献以引用方式并入本文。含有碳二亚胺基团的聚合物材料在例如美国专利6,498,225中有所描述;该文献以引用方式并入本文。

[0093] 含碳二亚胺的化合物的示例包括例如单碳二亚胺和二碳二亚胺化合物,诸如二环己基碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺、二甲基碳二亚胺、二异丁基碳二亚胺、二辛基碳二亚胺、辛基癸基碳二亚胺、二叔丁基碳二亚胺、叔丁基异丙基碳二亚胺、二苄基碳二亚胺、二苯基碳二亚胺、N-十八烷基-N'-苯基碳二亚胺、N-苄基-N'-苯基碳二亚胺、N-苄基-N'-甲苯基碳二亚胺、二邻甲苯酰基碳二亚胺、二对甲苯酰基碳二亚胺、双(对硝基苯基)碳二亚胺、双(对氨基苯基)碳二亚胺、双(对羟基苯基)碳二亚胺、双(对氯苯基)碳二亚胺、双(邻氯苯基)碳二亚胺、双(邻乙基苯基)碳二亚胺、双(对乙基苯基)碳二亚胺、双(邻异丙基苯基)碳二亚胺、双(对异丙基苯基)碳二亚胺、双(邻异丁基苯基)碳二亚胺、双(对异丁基苯基)碳二亚胺、双(2,5-二氯苯基)碳二亚胺、对亚苯基双(邻甲苯酰基碳二亚胺)、对亚苯基双(环己基碳二亚胺)、对亚苯基双(对氯苯基碳二亚胺)、2,6,2',6'-四异丙基二苯基碳二亚胺、六亚甲基双(环己基碳二亚胺)、亚乙基双(苯基碳二亚胺)、亚乙基双(环己基碳二亚胺)、双(2,

6-二甲基苯基)碳二亚胺、双(2,6-二乙基苯基)碳二亚胺、双(2-乙基-6-异丙基苯基)碳二亚胺、双(2-丁基-6-异丙基苯基)碳二亚胺、双(2,6-二异丙基苯基)碳二亚胺、双(2,6-二叔丁基苯基)碳二亚胺、双(2,4,6-三甲基苯基)碳二亚胺、双(2,4,6-三异丙基苯基)碳二亚胺、双(2,4,6-三丁基苯基)碳二亚胺、二-β-萘基碳二亚胺、N-甲苯基-N'-环己基碳二亚胺和N-甲苯基-N'-苯基碳二亚胺。

[0094] 聚碳二亚胺包括例如聚(1,6-环己烷碳二亚胺)、聚(4,4'-亚甲基二环己基碳二亚胺)、聚(1,3-环己烷碳二亚胺)、聚(1,4-环己烷碳二亚胺)、聚(4,4'-二苯基甲烷碳二亚胺)、聚(3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷碳二亚胺)、聚(萘基碳二亚胺)、聚(对亚苯基碳二亚胺)、聚(间亚苯基碳二亚胺)、聚(对甲苯基碳二亚胺)、聚(二异丙基碳二亚胺)、聚(甲基二异丙基亚苯基碳二亚胺)和聚(三乙基苯基碳二亚胺)。可商购获得的聚碳二亚胺化合物包括购自日清纺工业公司(Nisshinbo Industries, Inc)的CARBODILITE LA-1、HMV-5CA和HMV-15CA(商品名为CARBODILITE)。

[0095] 在一些实施方案中,水解稳定剂为可得自多个供应商的双(2,6-二异丙基苯基)碳二亚胺,如下所描绘:



[0097] 水解稳定剂可任选地包含少量(例如,小于2%)的2,6-二异丙基苯基异氰酸酯(DIPI)。

[0098] 在一个实施方案中,含PLA的第一(例如,印刷)膜层和/或含PLA的(例如,印刷或未印刷)覆盖膜包含一种或多种可商购获得的碳二亚胺水解抑制剂。这样的材料的一个示例可以商品名STABAXOL I获得,其为由俄亥俄州沙登的莱茵化学公司(Rhein Chemie, Chardon, Ohio)制备的单体碳二亚胺。其他含碳二亚胺的化合物包括可以商品名STABAXOL I LF(其为含有碳二亚胺基团的单体化合物)和STABAXOL P(其为含有碳二亚胺基团的聚合物材料)获得的那些,这两者也由莱茵化学公司(Rhein Chemie)制备。包含碳二亚胺基团的水解稳定剂的另一个示例可以“CARBODILITE HMV-15CA”得自日本日清纺化学公司(Nisshinbo Chemical Inc. Japan)。

[0099] 在一些实施方案中,(例如,碳二亚胺)水解抑制剂具有至少60°C、65°C或70°C的软化点。在其他实施方案中,(例如,碳二亚胺)水解抑制剂具有小于60°C的软化点。例如,软化点可在约45°C至55°C的范围内。在一些实施方案中,(例如,碳二亚胺)水解抑制剂在300°C下的重量损失为5%。在其他实施方案中,(例如,碳二亚胺)水解抑制剂在300°C下的重量损失小于4%、3%、2%或1%。

[0100] 如本文所述的(例如,碳二亚胺)水解稳定剂的各种组合可用于含PLA的第一膜层中。

[0101] 在一些实施方案中,(例如,碳二亚胺)一种或多种水解稳定剂的量为含PLA的第一膜层和/或覆盖膜的至少0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、0.5重量%、0.6重量%、0.7重量%、0.8重量%、0.9重量%或1.0重量%。在一些实施方案中,(例如,碳二亚

胺)一种或多种水解稳定剂的量为含PLA的第一膜层和/或覆盖膜的至少1.5重量%、2重量%、2.5重量%、3.0重量%、3.5重量%、4.0重量%、4.5重量%或5重量%。在一些实施方案中,(例如,碳二亚胺)一种或多种水解稳定剂的量不大于含PLA的第一膜层和/或覆盖膜的10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%、5重量%、4重量%或3重量%。

[0102] 包含(例如,碳二亚胺)水解稳定剂和/或无机(例如, TiO_2)颜料可改善印刷油墨的颜色稳定性。印刷的PLA基膜在加速老化之前和之后的颜色变化可根据实施例中所测定的测试方法来确定。在一些实施方案中,印刷的PLA基膜在暴露于179、357、539、717、901或1082MJ/m²的总辐照度之后表现出不大于0.1、0.2、0.3、0.4或0.5的白色油墨和/或黑色油墨的颜色变化。在一些实施方案中,印刷的PLA基膜在暴露于179、357、539、717、901或1082MJ/m²的总辐照度之后表现出不大于0.2、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12的青色油墨和/或黄色油墨的颜色变化。在一些实施方案中,印刷的PLA基膜在暴露于179、357、539、717、901或1082MJ/m²的总辐照度之后表现出不大于4、5、6、7、8、9或10的品红色油墨的颜色变化。

[0103] 包含(例如,碳二亚胺)水解稳定剂和无机(例如, TiO_2)颜料可改善PLA基组合物的分子量稳定性。表13至表15报告了如用凝胶渗透色谱法(如示例中进一步描述的)测定的各种PLA基膜组合物的分子量。

[0104] 在不存在(例如,碳二亚胺)水解稳定剂的情况下,(例如,含有无机颜料的)PLA基膜组合物在360MJ/m²的总暴露之后可表现出38%的重均分子量(Mw)减小,在720MJ/m²总暴露之后表现出46%的重均分子量减小,并且在1080MJ/m²的总暴露之后表现出57%的重均分子量减小。然而,当PLA基膜组合物包含(例如,碳二亚胺)水解稳定剂时,分子量减小基本上低于没有水解稳定剂的相同膜组合物。例如,在一些实施方案中,包含(例如,碳二亚胺)水解稳定剂的PLA基膜组合物在360MJ/m²的总暴露之后,重均分子量(Mw)减小小于35%、30%、25%、20%、15%和10%。在一些实施方案中,在720MJ/m²的总暴露之后,包含(例如,碳二亚胺)水解稳定剂的PLA基膜组合物表现出小于50%、45%、40%、35%、30%和25%的重均分子量(Mw)减小。此外,在一些实施方案中,在1080MJ/m²的总暴露之后,包含(例如,碳二亚胺)水解稳定剂的PLA基膜组合物表现出小于55%、50%、45%、40%、35%、30%和25%的重均分子量(Mw)减小。

[0105] 在不存在(例如,碳二亚胺)水解稳定剂的情况下,(例如,含有无机颜料的)PLA基膜组合物在360MJ/m²的总暴露之后可表现出50%的数均分子量(Mn)减小,在720MJ/m²总暴露之后表现出67%的数均分子量减小,并且在1080MJ/m²的总暴露之后表现出78%的数均分子量减小。然而,当PLA基膜组合物包含(例如,碳二亚胺)水解稳定剂时,分子量减小基本上低于没有水解稳定剂的相同膜组合物。例如,在一些实施方案中,包含(例如,碳二亚胺)水解稳定剂的PLA基膜组合物在360MJ/m²的总暴露之后,数均分子量(Mn)减小小于45%、40%、35%、30%、25%、20%和15%。在一些实施方案中,在720MJ/m²的总暴露之后,包含(例如,碳二亚胺)水解稳定剂的PLA基膜组合物表现出小于55%、50%、45%、40%、35%、30%和25%的数均分子量(Mn)减小。此外,在一些实施方案中,在1080MJ/m²的总暴露之后,包含(例如,碳二亚胺)水解稳定剂的PLA基膜组合物表现出小于75%、70%、65%、60%、55%、50%、45%、40%和35%的数均分子量(Mn)减小。

[0106] 在不存在(例如,碳二亚胺)水解稳定剂的情况下,(例如,含有无机颜料的)PLA基

膜组合物在 $360\text{MJ}/\text{m}^2$ 的总暴露之后可表现出60%的峰值分子量(Mp)减小,在 $720\text{MJ}/\text{m}^2$ 总暴露之后表现出79%的峰值分子量减小,并且在 $1080\text{MJ}/\text{m}^2$ 的总暴露之后表现出85%的峰值分子量减小。然而,当PLA基膜组合物包含(例如,碳二亚胺)水解稳定剂时,峰值分子量减小基本上低于没有水解稳定剂的相同膜组合物。例如,在一些实施方案中,包含(例如,碳二亚胺)水解稳定剂的PLA基膜组合物在 $360\text{MJ}/\text{m}^2$ 的总暴露之后,峰值分子量(Mp)减小小于40%、35%、30%、25%、20%和15%。在一些实施方案中,在 $720\text{MJ}/\text{m}^2$ 的总暴露之后,包含(例如,碳二亚胺)水解稳定剂的PLA基膜组合物表现出小于55%、50%、45%、40%、35%、30%和25%的峰值分子量(Mp)减小。此外,在一些实施方案中,在 $1080\text{MJ}/\text{m}^2$ 的总暴露之后,包含(例如,碳二亚胺)水解稳定剂的PLA基膜组合物表现出小于75%、70%、65%、60%、55%、50%、45%、40%和35%的峰值分子量(Mp)减小。

[0107] 如本文所述的第一PLA基膜可以是单片膜或多层膜的膜层。第一PLA基膜或膜层通常为未取向的,但任选地可为取向的。

[0108] 当该膜为单片膜时,膜的厚度通常为至少10微米、15微米、20微米或25微米(1密耳)至500微米(20密耳)厚度。在一些实施方案中,膜的厚度不大于2500微米、2000微米、1500微米、1000微米、800微米、400微米、300微米、200微米、150微米或50微米。膜可为具体地厚度大于50密耳的单个片材的形式。(例如,较薄)膜可为卷状物品的形式。

[0109] 当膜是多层膜的膜层时,多层膜通常具有刚才所描述的厚度。然而,膜层的厚度可小于10微米。在一个实施方案中,包含本文所述的膜组合物的膜层为外层,或者换句话讲表层。第二膜层设置在表层上。第二膜层通常具有与表层不同的组成。在一些实施方案中,第二膜为具有不同于第一膜层的组成的PLA基膜。

[0110] 在制备如本文所述的第一膜组合物时,将PLA、第二聚合物诸如PVAc、增塑剂、成核剂等加热(例如, 180°C 至 250°C),并且使用本领域普通技术人员已知的任何合适的方法彻底混合。例如,可通过使用(例如,布拉本德混合器)混合器、挤出机、捏合机等将膜组合物混合。

[0111] 在混合之后,考虑工艺的规模和可用设备,使用已知的成膜技术,可使膜组合物形成(例如,浇铸)膜。在一些实施方案中,将PLA基膜组合物转移到压机,并且然后压缩并硬化以形成PLA膜的单个片材。在其它实施方案中,PLA基膜组合物可通过模具挤出到维持在合适的冷却温度下的浇铸辊上,以形成连续长度的PLA基膜。在一些实施方案中,在膜挤出期间,浇铸辊温度优选地维持在 80°C 至 120°C 以获得PLA膜在浇铸辊上的结晶。

[0112] 本文所述的PLA基膜可用于多种(例如,图形)制品中。在一些实施方案中,PLA膜具有类似或甚至更好的聚氯乙烯(PVC)膜的特性,并且因此可用于代替PVC膜。因此,本文所述的膜和制品可不含聚氯乙烯(PVC)膜以及邻苯二甲酸酯增塑剂。

[0113] 膜和膜组合物可具有各种特性,如通过实施例所示出的测试方法测定。

[0114] 第一PLA基膜组合物通常具有在约 -20°C 、 -15°C 或 -10°C 至 40°C 范围内的玻璃化转变温度;低于PLA聚合物和第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物两者的 T_g 。在一些实施方案中,膜具有至少 -5°C 、 -4°C 、 -3°C 、 -2°C 、 -1°C 或 0°C 的玻璃化转变温度。在一些实施方案中,膜具有小于 35°C 或 30°C 或 25°C 的玻璃化转变温度。在一些实施方案中,膜具有小于 20°C 、 19°C 、 18°C 、 17°C 或 16°C 的玻璃化转变温度。

[0115] 第一PLA基膜通常具有在至少约 120°C 、 130°C 、 140°C 、 150°C 或 155°C 至约 165°C 、

170°C、175°C、180°C、185°C、190°C、200°C或210°C范围内的熔融温度 T_{m1} 或 T_{m2} 。熔融温度通常为单峰或可为(例如,两个)峰的平均值。另外,膜组合物可具有在50°C、60°C、70°C、80°C、90°C或100°C、范围至最多120°C、130°C或140°C范围内的结晶峰值温度 T_c 。

[0116] 净熔融吸热是熔融吸热的能量减去结晶放热的能量(如在下面的实施例中更详细地描述)。膜组合物的净熔融吸热(即,取自未熔融压制成膜的微复合材料)通过第二加热扫描测定;而(例如,熔融压制或挤出的)膜的净熔融吸热通过第一加热扫描测定。在一些实施方案中,膜的净熔融焓 ΔH_{nm1} 为0J/g或大于0J/g,但小于10J/g。由于包含很少或不包含半结晶PLA的膜组合物,膜可具有低净熔融吸热。另选地,包含可测量量的半结晶PLA的膜可由于未退火而具有低净熔融吸热。在一些实施方案中,膜的净熔融焓 ΔH_{nm1} 小于9J/g、8J/g、7J/g、6J/g、5J/g、4J/g、3J/g、2J/g或1J/g。在其他实施方案中,膜的净熔融焓 ΔH_{nm2} 和 ΔH_{nm1} 分别大于10J/g、11J/g、12J/g、13J/g、14J/g或15J/g和小于40J/g、39J/g、38J/g、37J/g、36J/g或35J/g。

[0117] 在一个实施方案中,第一PLA基膜具有-10°C至30°C或35°C或40°C的 T_g 和大于10J/g并且小于40J/g的净熔融吸热 ΔH_{nm1} ,如刚才所述。此类膜在室温下是柔性的,并且在加热至高温时具有相对高的机械特性诸如模量,如由图11中的动态力学分析(DMA)结果所示。在该实施方案中,当以2°C/min的速率加热时,膜在-40°C至125°C的温度范围内具有至少10MPa并且通常小于10,000MPa的拉伸储能模量(即,当以2°C/min的速率加热时,当从-40°C加热至125°C时,拉伸储能模量不会降至10MPa以下。在一些实施方案中,当以2°C/min的速率加热时,膜在25°C至80°C的温度范围内具有至少1MPa、至少2MPa、至少3MPa、至少4MPa、至少5MPa、至少6MPa、至少7MPa、至少8MPa、至少9MPa或至少10MPa的通过动态力学分析测定的拉伸储能模量。相比之下,如图12所示,当膜具有非常低的净熔融吸热时,当温度升高至高于室温23°C时发生机械特性诸如模量的急剧降低。然而,通过比较实施例12(具有27J/g的净熔融吸热)与实施例16(具有1.7的净熔融吸热)显而易见的是,具有低净熔融吸热的膜可具有较高的拉伸强度、较高的模量和较高的伸长率。

[0118] 热特性(例如, T_g 、 T_m 、净熔融吸热)可通过示例中所述的DSC测试方法测定。这样的测试可在本体组合物或膜上进行。然而,由于热历史被擦除, T_g 指示组合物。

[0119] 第一加热扫描用于测定熔融温度(T_m)和净熔融吸热 ΔH_{nm1} 。当组合物包含足够量的半结晶PLA和成核剂并且膜已被退火时;膜的净熔融吸热 ΔH_{nm1} 通常为10J/g或更大。然而,当组合物具有很少或不具有半结晶PLA、不含成核剂并且/或者膜尚未退火(即,未退火)时,膜的净熔融吸热 ΔH_{nm1} 通常小于10J/g、9J/g、8J/g、7J/g、6J/g、5J/g、4J/g、3J/g、2J/g或1J/g。当组合物包含足够量的半结晶PLA和成核剂并且低净熔融吸热是由于膜未退火时,膜可被(例如,后)退火,从而提高净熔融吸热。这样的退火可在制造未退火膜之后1天、1个月、3个月、6个月以及甚至1年、2年、3年、4年或5年进行。在一些情况下,后退火将净熔融吸热升高至10J/g或更大。在其他情况下,后退火之后的净熔融吸热为零J/g或小于10J/g、9J/g、8J/g、7J/g、6J/g、5J/g、4J/g、3J/g、2J/g或1J/g。

[0120] 第一PLA基膜可利用如即将出现的实施例中进一步描述的标准拉伸测试来评估(例如,使用1英寸(2.5cm)/分钟(100%应变/分钟)或6英寸(15.2cm)/分钟(600%应变/分钟)的速率)。膜的拉伸强度通常为至少5MPa或10MPa,并且通常小于用于制备膜的PLA和第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物的拉伸强度。在一些实施方案中,拉伸强度不大于45MPa、

44MPa、43MPa、42MPa、41MPa、40MPa、39MPa、38MPa、37MPa、36MPa、35MPa、34MPa、33MPa、32MPa、31MPa或30MPa。在一些实施方案中，拉伸强度为至少15MPa、16MPa、17MPa、18MPa、19MPa或20MPa。膜的伸长率通常大于用于制备膜的PLA和第二（例如，聚乙酸乙烯酯）聚合物的伸长率。在一些实施方案中，伸长率为至少30%、40%或50%。在其他实施方案中，伸长率为至少100%、125%、150%、175%、200%、225%、250%、275%或300%。在一些实施方案中，伸长率不大于650%、600%、550%、500%、450%或400%。在一些实施方案中，伸长率不大于375%、350%、300%、275%或250%。膜的拉伸模量通常为至少1MPa、5MPa、10MPa、50MPa、100MPa或150MPa。在一些实施方案中，拉伸模量为至少200MPa、250MPa、300MPa、350MPa、400MPa、450MPa、500MPa或550MPa。在一些实施方案中，拉伸模量不大于1500MPa、1400MPa、1300MPa、1200MPa、1100MPa、1000MPa、750MPa、650MPa、600MPa、550MPa、500MPa、450MPa或400MPa。

[0121] 在一些实施方案中，第一PLA基膜层是透明的，其具有至少90%的可见光透射率。当第一膜层是透明的时，其可用作膜内的任何层，诸如背衬、覆盖膜或中间层（即，最外层之间的层）。在其它实施方案中，第一PLA基层是不透明（例如，白色）或反射的，并且通常用作背衬或中间层。

[0122] 膜可任选地包括靠近第一膜层的第二（例如，膜）层。在典型的实施方案中，第二层不同于第一膜层。当第二层是透明的，其具有至少90%的可见光透射率时，其可用作（例如，图形）制品的任何层，诸如背衬、覆盖膜或中间层。当第二（例如，膜）层是不透明（例如，白色）或反射的时，其通常用作背衬或中间层。（例如，图形）膜可包括多于一个第二层。在一个实施方案中，如本文所述的PLA基膜用作背衬和覆盖膜，其中图形设置在背衬和覆盖膜之间。

[0123] 第二层可与第一膜层接触，或者底漆或粘附促进处理可设置在第一膜层和第二（例如，膜）之间。在一些实施方案中，粘合剂组合物的层靠近第一PLA基膜层或第二（例如，膜）层。粘合剂通常直接设置在第一膜层或第二层上。另选地，底漆或粘附促进处理可设置在第一膜层或第二层和粘合剂层之间。

[0124] （例如，图形）制品可以是还包括（例如，压敏）粘合剂的带或片材。例如，PLA基膜101可被表征为背衬膜（如图1所示），其包括设置在一个主表面上的图形110和设置在与背衬相对的主表面106上的（例如，压敏）粘合剂。压敏粘合剂通常还包括可移除的剥离衬垫。

[0125] 在另一个实施方案中，充分透明的粘合剂组合物层可设置在第一膜层和第二（例如，膜）层之间。第一膜层可以是背衬、覆盖膜或背衬和覆盖膜两者。图形通常定位在覆盖膜下面或在粘合剂和覆盖膜下面。因此，通过覆盖膜并且任选地通过粘合剂观察图形。

[0126] PLA基膜可经受常规表面处理，以用于与相邻压敏粘合剂层更好地粘附。表面处理包括例如暴露于臭氧、暴露于火焰、暴露于高压电击、用电离辐射处理和其它化学或物理氧化处理。化学表面处理包括底漆。合适的底漆的示例包括氯化的聚烯烃、聚酰胺、和美国专利5,677,376、5,623,010中公开的改性的聚合物和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。在一个实施方案中，底漆为基于有机溶剂的底漆，其包含丙烯酸酯聚合物、氯化聚烯烃和环氧树脂，其可以作为“3MTM Primer 94”购自3M公司（3M Company）。

[0127] 可对PLA基膜施加各种（例如，压敏）粘合剂，诸如天然或合成橡胶基压敏粘合剂、

丙烯酸类压敏粘合剂、乙烯基烷基醚压敏粘合剂、硅酮压敏粘合剂、聚酯压敏粘合剂、聚酰胺压敏粘合剂、聚 α 烯烃、聚氨酯压敏粘合剂以及基于苯乙烯嵌段共聚物的压敏粘合剂。压敏粘合剂通常具有如可通过动态力学分析在1Hz的频率下在室温(25°C)下测量的小于 3×10^6 达因/厘米的储能模量(E')。

[0128] 在某些实施方案中,压敏粘合剂可基于天然橡胶,这意味着一种或多种天然橡胶弹性体构成至少约20重量%的粘合剂的弹性体组分(不包含任何填料、增粘树脂等)。在其它实施方案中,天然橡胶弹性体构成至少约50重量%或至少约80重量%的粘合剂的弹性体组分。在一些实施方案中,天然橡胶弹性体可与一种或多种嵌段共聚物热塑性弹性体(例如,以商品名KRATON购自美国德克萨斯州休斯顿的科腾聚合物公司(Kraton Polymers, Houston, TX)的一般类型的那些)共混。在具体实施方案中,天然橡胶弹性体可与苯乙烯-异戊二烯径向嵌段共聚物共混,与天然橡胶弹性体以及至少一种增粘树脂结合。在授予Ma等人的美国专利申请公布2003/0215628中进一步详细公开了该类型的粘合剂组合物,该申请公布以引用方式并入。

[0129] 压敏粘合剂可为有机溶剂基、水基乳液、热熔体(例如,诸如在US 6,294,249中所述)、可热活化的以及光化辐射(例如,电子束、紫外线)可固化压敏粘合剂。可热活化的粘合剂可由如先前对压敏粘合剂所述的相同类别制备。然而,选择组分和其浓度,使得粘合剂是可热活化的,而不是压敏的,或它们的组合。

[0130] 在一些实施方案中,粘合剂层为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该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“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市的明尼苏达矿业及制造公司(Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, Minnesota, USA)制备。

[0131] 粘合剂层还可为结构化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,并且因此在施加期间允许空气从膜制品和表面基底下逸出。

[0132] 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以永久性地降低压敏粘合剂/基底接触面积,并且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、火山形和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。

[0133] 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。

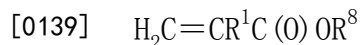
[0134] 如果需要,粘合剂层可包括多个粘合剂子层,以得到组合粘合剂层组件。例如,粘合剂层可包括热熔粘粘合剂子层以及连续或不连续的PSA或可重新定位的粘合剂的覆盖层。

[0135] 丙烯酸类压敏粘合剂可通过自由基聚合技术诸如溶液聚合、本体聚合或乳液聚合制备。丙烯酸类聚合物可为任何类型,诸如无规共聚物、嵌段共聚物或接枝聚合物。聚合可采用通常使用的聚合引发剂和链转移剂中的任一种。

[0136] 丙烯酸类压敏粘合剂包含衍生自(例如,非叔)醇的一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的聚合单元,该醇含有1至14个碳原子并且优选含有平均4至12个碳原子。单体的示例包括丙烯酸或甲基丙烯酸与非叔醇的酯,该非叔醇诸如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、1-己醇、2-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、2-乙基-1-丁醇;3,5,5-三甲基-1-己醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、异辛醇、2-乙基-1-己醇、1-癸醇、2-丙基庚醇、1-十二烷醇、1-十三烷醇、1-十四烷醇等等。

[0137] 丙烯酸类压敏粘合剂包含一种或多种低T_g(甲基)丙烯酸酯单体的聚合单元,即当反应形成均聚物时具有不大于0°C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°C、或不大于-10°C的T_g。这些均聚物的T_g通常大于或等于-80°C、大于或等于-70°C、大于或等于-60°C、或者大于或等于-50°C。

[0138] 低T_g单体可具有下式



[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 在典型的实施方案中,丙烯酸类压敏粘合剂包含具有含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)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯以及(甲基)丙烯酸与衍生自可再生来源的醇的酯,诸如(甲基)丙烯酸2-辛酯。

[0144] 基于聚合单元(即,不包括无机填料或其它添加剂)的总重量计,丙烯酸类压敏粘合剂通常包含至少50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%或更大的具有小于0°C的T_g的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元。

[0145] 当反应形成具有大于0°C的T_g的均聚物时,丙烯酸类压敏粘合剂还可包含至少一

种高T_g单体,即(甲基)丙烯酸酯单体。高T_g单体更通常具有大于5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃或40℃的T_g。高T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体包括例如丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸硬脂酸酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸3,3,5三甲基环己酯、丙烯酸环己酯、N-辛基丙烯酰胺和甲基丙烯酸丙酯或组合。

[0146] 丙烯酸类压敏粘合剂还可包含极性单体的聚合单元。代表性极性单体包括例如酸官能单体(例如,丙烯酸、甲基丙烯酸)、羟基官能(甲基)丙烯酸酯单体、含氮单体(例如,丙烯酰胺)、以及它们的组合。在一些实施方案中,丙烯酸类压敏粘合剂包含至少0.5重量%、1重量%、2重量%或3重量%并且通常不大于10重量%的极性单体诸如丙烯酰胺和/或酸官能单体诸如(甲基)丙烯酸的聚合单元。

[0147] 根据需要,压敏粘合剂还可包含一种或多种合适的添加剂。添加剂的示例为交联剂(例如,多官能(甲基)丙烯酸酯交联剂(例如,TMPTA)、环氧交联剂、异氰酸酯交联剂、三聚氰胺交联剂、氮丙啶交联剂等)、增粘剂(例如,酚改性的萜烯和松香酯,诸如松香的甘油酯和松香的季戊四醇酯,以及C5和C9烃增粘剂)、增稠剂、增塑剂、填料、抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、表面活性剂、流平剂、着色剂、阻燃剂和硅烷偶联剂。

[0148] (例如,压敏)粘合剂层可通过各种常规涂覆方法(例如,凹版印刷)辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂、(例如,旋转或狭缝)模具涂覆、(例如,热熔融)挤出涂覆和印刷设置在膜上。粘合剂可直接施加到本文所述的PLA膜或通过使用剥离衬垫转印涂覆。当使用剥离衬垫时,将粘合剂涂覆在衬垫上并层合到膜或涂覆在膜上,并且随后将剥离衬垫施加到粘合剂层。粘合剂层可作为连续层或图案化不连续层施加。粘合剂层通常具有约5微米至约50微米的厚度。

[0149] 剥离衬垫通常包括纸或膜,其已经用低表面能的化合物诸如有机硅化合物、含氟聚合物、聚氨酯和聚烯烃涂覆或改性。剥离衬垫也可为聚合物片材,该片材由聚乙烯、聚丙烯、PVC、聚酯在添加或不添加粘合剂排斥的化合物的情况下制备。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。

[0150] 在一些实施方案中,片材或带(例如,图形)制品包括设置在PLA基膜的第一主暴露表面上的低粘附性背胶,使得当片材或带成卷时,压敏粘合剂的最外(暴露)表面与低粘附性背胶接触。在一个实施方案中,PLA基膜是覆盖膜。在该实施方案中,图形不与低粘附性背胶接触。

[0151] 本领域已经描述了各种低粘附性背胶组合物,诸如例如有机硅、聚乙烯、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酸类等等。

[0152] 选择低粘附性背胶的组合物(例如,与压敏粘合剂的组合物组合以提供适当的剥离水平。在一些实施方案中,低粘附性背胶还可提供增强的锚定沉积在其上的油漆的能力,正如US 2014/0138025中所述。

[0153] 可适用于包含在低粘附性背胶中的示例性材料的一般类别包括例如(甲基)丙烯酸类聚合物、氨基甲酸酯聚合物、乙烯基酯聚合物、氨基甲酸乙烯酯聚合物、含氟聚合物、含有机硅的聚合物、以及它们的组合。

[0154] 在一些实施方案中,低粘附性背胶是有机溶剂基溶液或水基乳液。

[0155] 在一些实施方案中,低粘附性背胶可包含丙烯酸类组合物,其可由与丙烯酸类粘合剂相同的(甲基)丙烯酸酯单体制备。然而,低粘附性背胶组合物通常包含较低浓度的低T_g单体诸如丙烯酸十八烷基酯和较高量的高T_g单体诸如丙烯酸。在一些实施方案中,低粘附性背胶包含至少40重量%、45重量%或50重量%、范围至最多约60重量%的低T_g单体诸如丙烯酸十八烷基酯的聚合单元。除非另有说明,否则与本文所述的低粘附性背胶结合的重量百分比是相对于不包含任何有机或水性溶剂的总固体而言。

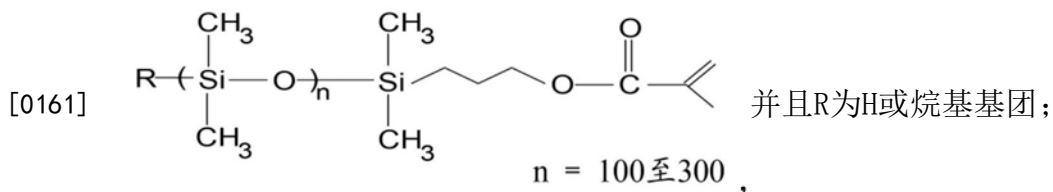
[0156] 在Luedke等人的美国专利3,011,988中进一步详细描述了此类组合物,该专利以引用方式并入。

[0157] 在一些实施方案中,低粘附性背胶可包含可分辨的结晶熔点(T_m),例如在包含可测量的量的单体单元的产生结晶聚合物链段的组合物中。此类T_m可代替T_g或与T_g一起存在。在一些实施方案中,T_m(如果存在)范围可在例如20°C和60°C之间。

[0158] 在一些实施方案中,低粘附性背胶可包含至少一些(甲基)丙烯酸基团。在一些实施方案中,(甲基)丙烯酸基团的浓度为至少2重量%、3重量%、4重量%或5重量%、范围至最多10重量%、15重量%或20重量%。

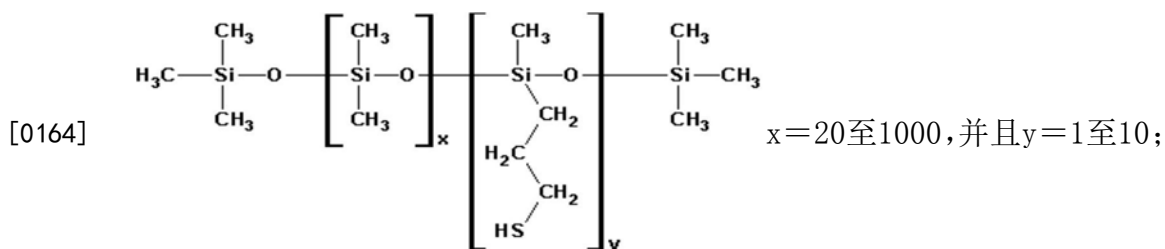
[0159] 在一些实施方案中,低粘附性背胶可包含含有机硅的材料。在各种实施方案中,此类材料可包含具有非有机硅(例如,(甲基)丙烯酸酯)侧链的有机硅主链;具有有机硅侧链的非有机硅(例如,(甲基)丙烯酸酯)主链;包含有机硅单元和非有机硅(例如,(甲基)丙烯酸酯)单元的共聚物主链;等等。有机硅-聚脲材料、有机硅-聚脲-聚氨酯材料、有机硅-聚草酰胺材料、硅氧烷-引发转移终止剂-衍生的组合物等等,也可以是合适的。

[0160] 在某些实施方案中,低粘附性背胶的含有机硅的材料包含具有式I的通式的乙烯基官能化有机硅大分子单体的反应产物:

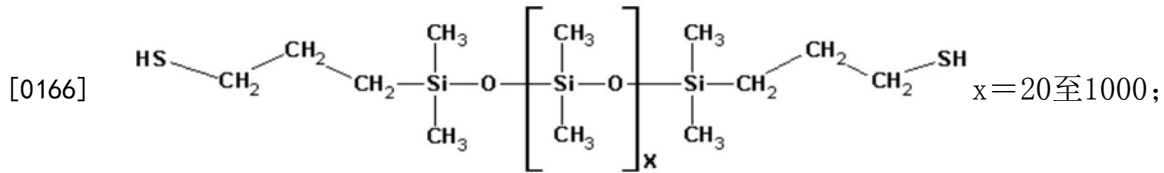


[0162] 式I

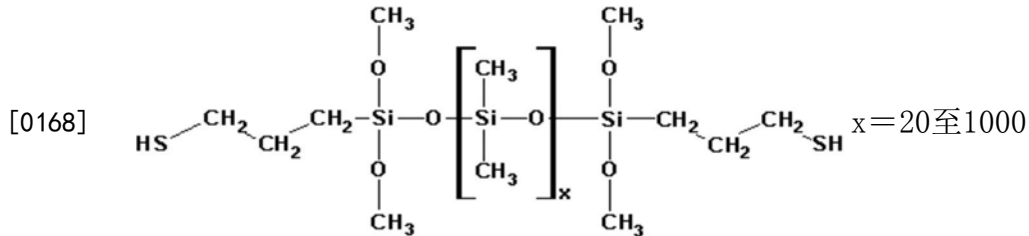
[0163] 在某些实施方案中,低粘附性背胶的含有机硅的材料包含具有式IIa、IIb或IIc的通式或它们的混合的巯基官能化有机硅大分子单体的反应产物:



[0165] 式IIa



[0167] 式IIb



[0169] 式IIc

[0170] 巯基官能化有机硅大分子单体以及使用此类大分子单体制备低粘附性背胶组合物的另外的细节可见于授予Kantner等人的美国专利5,032,460中,该专利以引用方式并入本文。

[0171] 在各种实施方案中,上述有机硅大分子单体中的任一种可与甲基(丙烯酸类)单体和/或与任何其它乙烯基单体组合使用。例如可选择此类单体以便实现上面讨论的玻璃化转变温度范围中的任一个。在一些实施方案中,可以总反应物的大约15重量%至35重量%使用有机硅大分子单体(例如,式IIa),其中反应物的余量包括至少一种高 T_g (甲基)丙烯酸类单体、至少一种低 T_g (甲基)丙烯酸类单体和至少一种(甲基)丙烯酸单体。在具体实施方案中,低 T_g 单体是丙烯酸甲酯,高 T_g 单体是甲基丙烯酸甲酯并且(甲基)丙烯酸单体是甲基丙烯酸。在其他实施方案中,在此类组合中,以大约20重量%至30重量%使用(例如,式IIa的)有机硅大分子单体。

[0172] 在包含有机硅大分子单体的一些实施方案中,低粘附性背胶包含至少2重量%、3重量%、4重量%或5重量%、范围至最多10重量%、15重量%或20重量%的(甲基)丙烯酸基团。

[0173] 在一些实施方案中,通常选择压敏粘合剂和低粘附性背胶(当存在时)的组分以为表面提供良好的粘附性,同时也可在适度的力下去除而不会留下(例如,可见)残留物。

[0174] 在一些实施方案中,本文所述的(例如,图形)制品还包含第二层。第二层可以是设置在粘合剂和PLA基膜之间的背衬,和/或第二层可以是设置在PLA基背衬膜上的透明覆盖膜。

[0175] 背衬可包括多种柔性和非柔性(例如,预成型纤维网)基底,包括但不限于聚合物膜、金属箔、泡沫、纸、以及它们的组合(例如,金属化聚合物膜)。聚合物膜包含例如聚烯烃诸如聚丙烯(例如,双轴定向)、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)。

[0176] 在另一个实施方案中,第一PLA基膜或背衬还可包括金属或金属氧化物层。金属的示例包括铝、硅、镁、钡、锌、锡、镍、银、铜、金、铟、不锈钢、铬、钛等等。在金属氧化物层中使用的金属氧化物的示例包括氧化铝、氧化锌、氧化锑、氧化铟、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、氧化钯、氧化铋、氧化镁、氧化锰、氧化钼、氧化钒、氧化钡等等。这些金属和金属氧化物可单独使用或者以两种或更多种的组合使用。这些金属和/或金属氧化物的层可通过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、最多至100nm或250nm。

[0177] 背衬的厚度通常为至少10微米、15微米、20微米或25微米(1密耳)并且通常不大于500微米(20密耳)厚。在一些实施方案中,背衬的厚度不大于400微米、300微米、200微米或100微米。第一膜层和第二(例如,膜)层可具有与背衬相同的厚度。然而,第一和/或第二(例如,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,第一膜层和/或第二膜层通常为至少250nm、500nm、750nm或1微米。背衬以及整个膜通常为卷状物品的形式,但也可为单个片材的形式。

[0178] 在一些实施方案中,第二(例如,膜)层为热塑性聚合物膜,诸如聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚(甲基)丙烯酸类聚合物、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)树脂等等。

[0179] 在一些实施方案中,整个膜、第一膜层、覆盖膜和/或背衬为可适形的。所谓“可适形的”是指膜或膜层足够柔软和柔性,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。还期望膜在施加之后不会从基底表面脱层或剥离(称作起泡)。

[0180] 合适的可适形的第二膜层包含例如聚氯乙烯(PVC)、增塑的聚氯乙烯、聚氨酯、聚乙烯、聚丙烯、含氟聚合物等等。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。

[0181] 在一些实施方案中,膜是足够可适形的,使得其是“可横向弯曲的”,意味着带可弯曲成连续的弯曲形状(例如,具有7.5cm的曲率半径),其位于大致平坦的平面内,而没有彻底撕裂带的弯曲部分的拉伸区域。可横向弯曲的带的示例在US2014/0138025的图15中示出。

[0182] 粘合剂涂覆的(例如,图形)制品可表现出对平滑表面和粗糙表面两者的良好粘附性。已知各种粗糙表面,包括例如纹理化干式墙,诸如“拆卸(knock down)”和“橘皮皱(orange peel)”;煤渣块、粗面(例如,巴西)瓷砖和纹理化粘固剂。光滑表面诸如不锈钢、玻璃和聚丙烯具有小于100纳米的如可通过光学干涉量度法测量的平均表面粗糙度(Ra);然而粗糙表面具有大于1微米(1000纳米)、5微米或10微米的平均表面粗糙度。根据密封剂的厚度,密封的粘固剂可具有粗糙或光滑的表面。粘固剂密封剂通常包含聚氨酯、环氧树脂、硅酸钠或甲基丙烯酸甲酯。

[0183] 在一些有利的实施方案中,该膜为用于将设计图案例如图像、图形、文本和/或信息(诸如,代码)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。此类设计图案、图像、文本等将在本文中统称为“图形”。例如车辆的表面中的许多是不规则和/或不平的。在一个实施方案中,图形膜为装饰性带。

[0184] 在一些实施方案中,制品为通常粘附到(例如,密封的)粘固剂或其它地板表面的地板标记图形膜带。

[0185] 制备(例如,图形)膜的方法通常包括提供如本文所述的第一PLA基膜;以及在该膜上提供图形。在一些实施方案中,PLA基膜通常在提供图形膜之前(例如,在印刷之前)退火。该膜可在制造时或刚刚在膜上诸如通过印刷提供图形之前进行退火。退火条件可在120°F下约12小时至200°F下约20分钟的范围内变化。在一些实施方案中,膜的储存和/或运输环境提供足够的退火。在其他实施方案中,PLA基膜在制造时未退火。此外,PLA基膜可以在提供图形膜之前(例如,在印刷之前)未退火。在一个实施方案中,对于第一加热扫描,第一膜层在制造和/或印刷时具有小于10J/g的净熔融吸热 ΔH_{nm1} 。

[0186] 可使用各种方法以在膜上提供图形。典型的技术包括例如喷墨印刷、热质量传递、柔性版印刷、染料升华、丝网印刷、静电印刷、胶版印刷、凹版印刷或其他印刷工艺。

[0187] 图形可以是单一颜色或可以是多色的。在安全标记的情况下,当在可见光光谱的波长下观察时,图形可能不明显。图形可以是连续层或不连续层。

[0188] 参考图1,图形制品100包括靠近第一PLA基膜层101的主表面的图形110。如前所述,第一膜层(101、201、301、401、501、601、701、801)可以是单片膜或膜层,其包含半结晶聚乳酸聚合物、 T_g 为至少25°C的第二(例如,聚乙酸乙烯酯聚合物)和增塑剂。在另一个实施方案中,参考图2,图形制品200的图形210可设置在(例如,清晰的)吸墨(例如,涂覆)层220上。在该实施方案中,吸墨(例如,涂覆)层220设置在第一膜层201上并且通常与该第一膜层接触。虽然未示出,但图3至图8的实施方案中的每个实施方案还可任选地包括在图形和第一膜层之间的吸墨层。图形(110,210,310,410,510,610,710)通常永久性地粘结到第一膜层或吸墨层220。

[0189] 吸墨层可被表征为油墨的底漆。在一些实施方案中,吸墨层可被表征为清晰或无色油墨。各种其它吸墨(例如,涂覆)层是已知的,包括在US 7,025,453;US 6,881,458;以及US 6,846,075;该文献以引用方式并入本文。透明油墨可用作吸墨层。

[0190] 在一些实施方案中,第一PLA基膜层(101,201,501,601,701,801)可被表征为背衬。第一膜层(例如,图1的106)的相对主表面通常借助于(例如,压敏)粘合剂粘结到目标表面。如前所述,压敏粘合剂通常被可移除的剥离衬垫覆盖。

[0191] 在另一个实施方案中,第一PLA基膜层(301,401,601)可被表征为覆盖膜。通过覆盖膜观察(例如,反转成像的)图形(310,410,610)。

[0192] 如前所述,图形制品还可包括附加的第二层。

[0193] 在一个实施方案中,如图3所示,图形制品300包括第一PLA基膜层301(例如,覆盖膜)、靠近第一膜层301的主表面的图形310和设置在图形310的相对表面上的背衬350。

[0194] 在另一个实施方案中,如图4所示,图形制品400包括第一PLA基膜层401(例如,覆盖膜)、靠近第一膜层401的主表面的图形410、将(例如,反转成像的)膜(401以及410)粘结到背衬450的(例如,压敏)粘合剂430。

[0195] 在另一个实施方案中,如图5所示,图形制品500包括第一PLA基膜层501、靠近第一膜层501的主表面的图形510和设置在图形510的相对表面上的表涂层或覆盖膜550。

[0196] 在另一个实施方案中,如图6所示,图形制品600包括第一PLA基(例如,不透明的)膜层601b、靠近第一膜层601的主表面的图形610、将(例如,足够透明的)第一PLA基膜层(例如,覆盖膜)601a粘结到图形610的相对表面的(例如,压敏)粘合剂630。

[0197] 在另一个实施方案中,如图7所示,图形制品700包括(例如,足够透明的)第一PLA

基膜层701a(例如,覆盖膜)、靠近第一膜层701a的主表面的(例如,反转成像的)图形710、将(例如,反转成像的)膜(701以及710)粘结到第一膜层(例如,背衬)701b的(例如,压敏)粘合剂730。

[0198] 在图6至图7的实施方案中,如前所述,第一膜层(例如,背衬)601b和701b和(例如,足够透明的)覆盖膜601a和701a包含半结晶聚乳酸聚合物、T_g为至少25℃的第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物和增塑剂。

[0199] 如前所述,背衬(例如350、450)可以是柔性和非柔性基底中的任一种。在一些实施方案中,如前所述,背衬是可适形的膜层。另外,表涂层或覆盖膜550也可以是如前所述的足够透明(例如,低表面能)的硬质涂膜、可适形的膜等中的任一种。在一个实施方案中,表涂层包含施加在(例如,有色的)图形上的透明油墨。

[0200] 在图1至图7的实施方案中的每个实施方案中,如前所述,图形设置在第一膜层上,该第一膜层包含半结晶聚乳酸聚合物、T_g为至少25℃的第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物和增塑剂;或者图形设置在吸墨层上,其中吸墨层设置在PLA基膜上。

[0201] 然而,在其他实施方案中,图形设置在第二膜上,第二膜不包含半结晶聚乳酸聚合物、T_g为至少25℃的第二(例如,聚乙酸乙烯酯)聚合物和增塑剂;如本文所述。另选地,图形设置在吸墨层上,其中吸墨层设置在第二膜上。然后将第二膜粘结到如本文所述的PLA基膜。例如,在一个实施方案中,如图8所示,图形制品800包括(例如,足够透明的)覆盖膜850、靠近覆盖膜850的主表面的(例如,反转成像的)图形810、将(例如,反转成像的)覆盖膜(850以及810)粘结到第一膜层(例如,背衬)801的(例如,压敏)粘合剂830。在该实施方案中,如本文所述,第一膜层801包括PLA基膜,并且覆盖膜850包含不同的聚合物材料,诸如不同的可适形的膜。

[0202] 在另一未示出的实施方案中,图形膜与图4相同,不同的是图形410和粘合剂430的顺序彼此切换。如本文所述,图形膜包括第二(例如,背衬)膜450,该第二(例如,背衬)膜450包括用粘合剂粘结到包括PLA基膜的第一膜层(例如,覆盖膜)。

[0203] 可制造各种其它布置,其中图形膜包括与图形组合的如本文所述的PLA基膜。

[0204] 图形通常包括经干燥和/或经固化的油墨层。经干燥的油墨层可衍生自各种各样油墨组合物,包括例如有机溶剂基油墨或水基油墨。经干燥和经固化的油墨层也可衍生自各种各样的可辐射(例如,紫外线)固化油墨。

[0205] 有色油墨通常包含分散在液体载体中的着色剂,诸如颜料和/或染料。就可辐射固化油墨而言,液体载体可包含水、有机单体、可聚合反应性稀释剂或它们的组合。例如,胶乳油墨通常包含水和(例如,不可聚合的)有机助溶剂。

[0206] 本领域已知各种各样的在油墨中使用的有机颜料和无机颜料。合适的颜料包括但不限于偶氮颜料,诸如缩合和螯合偶氮颜料;多环颜料,诸如酞菁、蒽醌、喹吡啶酮、硫靛、异吲哚啉酮和喹啉酮;硝基颜料;日光荧光颜料;碳酸盐;铬酸盐;氧化钛;氧化锌;氧化铁和炭黑。在一个实施方案中,颜料不是白色颜料,诸如二氧化钛。油墨组合物中采用的颜料可包括炭黑和能够产生青色、品红色和黄色油墨的颜料。合适的可商购获得的颜料包括例如颜料红81、颜料红122、颜料黄13、颜料黄14、颜料黄17、颜料黄74、颜料黄83、颜料黄128、颜料黄138、颜料橙5、颜料橙30、颜料橙34、颜料蓝15:4和颜料蓝15:3。

[0207] 在一些实施方案中,诸如喷墨印刷油墨,颜料分散体粒子足够小以允许油墨自由

流动通过喷墨印刷装置,并且特别是喷墨印刷喷嘴,该喷嘴通常具有在约10微米至约50微米的范围内,并且更通常不大于约30微米的直径。在一些实施方案中,颜料分散体粒子具有在50nm至约200nm的范围内,并且更通常不大于120nm的直径。丝网印刷油墨以及如前所述的其它印刷技术中利用的材料可利用较大的颜料粒子。然而,较小尺寸的颜料粒子通常也可提供最大的着色强度。

[0208] 油墨的有机溶剂可以是单一溶剂或溶剂的共混物。合适的溶剂包括醇,诸如异丙醇(IPA)或乙醇;酮,诸如甲乙酮(MEK)、甲基异丁基酮(MIBK)、二异丁基酮(DIBK);环己酮或丙酮;醚,诸如四乙二醇二甲醚和二甲烷基二醇二烷基醚,包括二乙二醇二乙醚;芳烃,诸如甲苯;异佛乐酮;丁内酯;N-甲基吡咯烷酮;四氢呋喃;酯,诸如乳酸酯、乙酸酯,包括诸如可以商品名“3M Scotchcal Thinner CGS10”(“CGS10”)从3M公司(3M)商购获得的3-乙氧基丙酸乙酯和丙二醇单甲基醚乙酸酯、诸如可以商品名“3M Scotchcal Thinner CGS50”(“CGS50”)从3M公司(3M)商购获得的乙酸2-丁氧基乙酯、二乙二醇乙醚乙酸酯(DE乙酸酯)、乙二醇丁醚乙酸酯(EB乙酸酯)、二丙二醇单甲基醚乙酸酯(DPMA),异烷基酯(诸如乙酸异己酯、乙酸异庚酯、乙酸异辛酯、乙酸异壬酯、乙酸异癸酯、乙酸异十二烷酯、乙酸异十三烷酯或其它异烷基酯);这些的组合等等。

[0209] 油墨组合物,特别是耐用于室外使用的那些通常还包含聚合物粘结剂。粘结剂通常与颜料粒子相容,使得在油墨的挥发性组分蒸发时,粘结剂在第一膜层上形成沉积颜料的膜。合适的粘结剂包括含乙烯基的聚合物、含丙烯酸类的聚合物、含氨基甲酸酯的聚合物、它们的混合物,以及含有多于一种类型的此类部分诸如氨基甲酸酯部分和(甲基)丙烯酸酯部分两者的粘结剂。就可辐射固化油墨而言,粘结剂可在油墨固化期间由反应性稀释剂的聚合形成。

[0210] 在一些实施方案中,油墨层是喷墨印刷层。喷墨印刷是通过由计算机控制的喷嘴喷射墨滴印刷的方法。喷墨印刷油墨在印刷头操作温度下通常具有在约3厘泊至约30厘泊范围内的粘度。此类油墨在期望的喷墨温度(典型地从环境温度至最多约65℃)下优选地具有低于约25厘泊或20厘泊的粘度。喷墨组合物的特征在于具有中等至低的表面张力特性。优选的制剂在印刷头操作温度下具有在约20mN/m至约50mN/m的范围内,并且更优选地在约22mN/m至约40mN/m范围内的表面张力。另外,喷墨油墨通常具有牛顿或基本上牛顿的粘度特性。

[0211] 喷墨印刷主要依赖于使用四种颜色:青色、品红色、黄色和黑色(CMYK)。然而,为了改善图像的分辨率,上文指出的一些印刷机还添加了两种附加颜色,它们是青色油墨和品红色油墨的较低浓度的相关颜色,称为“浅青色”和“浅品红色”。

[0212] 在一个实施方案中,喷墨油墨是溶剂基油墨,其包含1重量份至5重量份着色剂(例如,颜料)、1份至10份的低聚物粘结剂或聚合物粘结剂和至多115份的如先所述的各种有机溶剂,包括例如二乙二醇二乙醚、 γ -丁内酯、四乙二醇二甲醚和二甲烷基二醇二烷基醚。在一个实施方案中,喷墨油墨包含(例如,40重量%至50重量%)二乙二醇二乙醚、(例如,小于20重量%) γ -丁内酯、(例如,10重量%至20重量%)四乙二醇二甲醚和(15重量%至25重量%)二甲烷基二醇二烷基醚。

[0213] 在另一个实施方案中,喷墨油墨可以是水基油墨或换句话说水性喷墨油墨。液体介质通常包含至少50重量%、60重量%、70重量%、或80重量%的蒸馏水和/或去离子水,

并且可包含与一种或多种水混溶性有机溶剂组合的水。

[0214] 在一个实施方案中,水性喷墨油墨的液体介质包含(例如,60%至90%)水、不大于15%的有机溶剂诸如2-吡咯烷酮和不大于5%的着色剂诸如炭黑。

[0215] 在其它实施方案中,水性喷墨油墨还包含通常通过乳液聚合形成的聚合物粘结剂,诸如胶乳粘结剂。在一个实施方案中,胶乳粘结剂通过具有较高玻璃化转变温度 T_g 的第一单体和具有较低玻璃化转变温度 T_g 的第二单体的乳液聚合形成。单体的玻璃化转变温度更具体地指由特定单体形成的均聚物的玻璃化转变温度。在一个实施方案中,胶乳粘结剂由具有大于约70°C的玻璃化转变温度 T_g 的第一单体形成。第一单体可包含苯乙烯、取代的苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或它们的混合物。取代的苯乙烯包括烷基取代的苯乙烯、卤素取代的苯乙烯等等。在一个优选的实施方案中,第一单体或其混合物具有约100°C或更高的平均玻璃化转变温度 T_g 。胶乳粘结剂的第二单体通常具有小于约0°C的玻璃化转变温度 T_g 。第二单体可包含丙烯酸烷基酯,诸如丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸乙己酯等等。在一些实施方案中,第二单体具有小于约-25°C或-50°C的玻璃化转变温度 T_g 。第一单体和第二单体的比率可变化,使得胶乳粘结剂具有在约0°C至70°C范围内的玻璃化转变温度 T_g 。

[0216] 用于制备胶乳粘结剂的反应介质可采用电荷稳定剂和/或乳化剂以获得期望的粒度。胶乳粘结剂通常具有20nm至500nm,并且在一些实施方案中,100nm至300nm的平均粒度。胶乳粘结剂可具有在10,000g/mol至5,000,000g/mol范围内的重均分子量。各种电荷稳定剂是已知的,诸如甲基丙烯酸、丙烯酸和/或其(例如,钠)盐。各种乳液聚合乳化剂也是已知的,诸如脂肪(例如,月桂基)酸醚硫酸盐。

[0217] 胶乳油墨组合物通常还包含分散剂和/或保湿剂(也称为助溶剂)。非聚合物分散剂包括萘磺酸、木质素硫酸钠、硬脂酸甘油酯以及含磷酸盐的表面活性剂。许多聚合物分散剂是已知的。此类聚合物通常优选地包含用于水相容性的亲水部分和用于与颜料相互作用的疏水部分两者。

[0218] 在一个实施方案中,水性喷墨油墨组合物可包含颜料、助溶剂、分散剂和胶乳粘结剂。水性组合物可包含1%至10%、15%或20%的颜料;至少5%或10%、范围至最多30%、40%或至50%的共溶剂,0.01%至5%或10%的分散剂和至少1%或2%、范围至最多5%、10%、15%或20%胶乳粘结剂。

[0219] 各种水性胶乳(例如,喷墨)油墨是已知的,诸如US 9,175,181和US 6,498,202中所述。

[0220] “可辐射固化”油墨包含具有直接或间接从主链悬垂的官能团的组分,其在暴露于合适的固化能源时反应(例如,交联)。合适的可辐射交联的基团包括环氧基团、(甲基)丙烯酸酯基团、烯键式碳-碳双键、烯丙氧基团、 α -甲基苯乙烯基团、(甲基)丙烯酰胺基团、氰酸酯基团、乙烯基醚基团、这些的组合等等。可自由基聚合的基团通常是优选的。其中,最优选(甲基)丙烯酰基部分。如本文所用,术语“(甲基)丙烯酰基”涵盖了丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基。

[0221] 用于实现可辐射固化的官能团交联的能源可为光化学辐射(例如,具有在光谱的紫外线(UV)或可见光区中的波长的辐射)、加速粒子(例如,电子束(EB)辐射)、热辐射(例如,加热或红外线辐射)等等,其中优选UV和EB。合适的光化学辐射源包括汞灯、氙灯、碳弧

灯、钨丝灯、激光器、电子束能、发光二极管、日光等等。

[0222] 就可辐射固化部分而言,可辐射固化材料可为单官能团、双官能团、三官能团、四官能团或其它多官能团组分。可辐射固化材料可以是直链的、支链的和/或环状的,其中支链材料倾向于具有比可比分子量的直链对应物更低的粘度。

[0223] 当可辐射固化材料是单体时,它可被称为反应性稀释剂。各种反应性稀释剂是合适的,包括丙烯酸酯单体诸如己二醇二丙烯酸酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯以及乙烯基单体诸如乙烯基己内酰胺。

[0224] 在一些实施方案中,可辐射固化油墨包含至少25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、范围至最多90重量%或更大的此类反应性稀释剂单体的重量百分比。

[0225] 可辐射固化油墨还可任选地包含至少5重量%、10重量%、15重量%或30重量%、范围至最多50重量%的有机溶剂。

[0226] 在一个实施方案中,可辐射固化油墨包含(例如,30重量%至45重量%)有机溶剂诸如(四氢糠基)醇和丙烯酸酯与乙烯基单体的混合物。例如,单体可含有(例如,10重量%至20重量%)的乙烯基己内酰胺、(例如,10重量%至20重量%)丙烯酸异冰片酯、(例如,1重量%至5重量%)丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯和(例如,1重量%至5重量%)环状三甲醇丙烷甲缩醛丙烯酸酯。

[0227] 在其它实施方案中,可辐射固化油墨组合物还包含一种或多种聚合物粘结剂。聚合物粘结剂可以是具有至少3,000g/mol;4,000g/mol;5,000g/mol、或6,000g/mol、范围至最多10,000g/mol或15,000g/mol的数均分子量(Mn)的低聚物或大分子单体。另选地,聚合物粘结剂可具有较高的分子量。

[0228] 在一些实施方案中,聚合物粘结剂包含甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异丁酯或甲基丙烯酸异丁酯/丙烯酸异辛酯重复单元。聚合物粘结剂可具有甲基/甲基丙烯酸酯重复单元和甲基丙烯酸端基。聚合物粘结剂可以至少10重量%、15重量%、20重量%、或25重量%、范围至最多35重量%、40重量%、45重量%、50重量%、55重量%或60重量%的油墨的量存在。

[0229] 水基、溶剂基和可辐射固化油墨可包含多种任选的添加剂。此类任选的添加剂包括一种或多种流动控制剂、增滑剂、触变剂、表面活性剂(例如,含氟化合物)、发泡剂、消泡剂(例如,二氧化硅和硅油)、流动剂或其它流变控制剂、蜡、油、抗氧化剂、在可辐射固化油墨的情况下的光引发剂和光引发剂稳定剂、分散剂、光泽剂、杀真菌剂、杀菌剂、有机和/或无机填料粒子、均化剂、遮光剂、抗静电剂、分散剂等等。为了提高设计图案、图像等的耐久性,特别是在暴露于阳光的户外环境中的耐久性,可添加多种可商购获得的稳定用化学物质诸如水解稳定剂、热稳定剂、UV光稳定剂和自由基清除剂。

[0230] 可包括无机填料诸如结晶和无定形二氧化硅、硅酸铝和碳酸钙等以赋予增加的表面粗糙度、降低的光泽度和改善的点增益。无机填料的浓度通常为约0.1重量%至约10重量%,并且优选地约0.5%至约5%的范围内。粒度优选小于1微米,更优选小于0.5微米,并且最优选小于约0.2微米。

[0231] 代表性的喷墨印刷油墨包括例如HP Latex 360印刷机(HP 83油墨)、Roland XR-640(Roland ESL4 Eco油墨)和EFI VUTEk GS3250LX Pro(EFI VUTEk GSLXr 3M™

SuperFlex UV油墨)。

[0232] 在另一个实施方案中,图形包括丝网印刷油墨。丝网印刷是一种通过使用刮板迫使油墨通过网格织物和模版组件的印刷方法。丝网印刷油墨还包含分散在(例如,40重量%至60重量%)的液体载体的聚合物粘结剂、着色剂(在有色油墨的情况下)以及前述任选的添加剂和无机填料。然而,丝网印刷油墨可利用较高分子量的聚合物粘结剂。另外,丝网印刷油墨通常含有超过40%的固体并且具有比喷墨印刷油墨的粘度大至少两个数量级的粘度。

[0233] 在一些实施方案中,丝网印刷油墨可以是包含丙烯酸类和/或乙烯基聚合物粘结剂的有机溶剂基丝网印刷油墨。合适的丙烯酸类聚合物粘结剂包括甲基丙烯酸甲酯聚合物和共聚物。在一些实施方案中,丝网印刷油墨可包含5重量%至10重量%的丙烯酸类聚合物粘结剂。合适的乙烯基聚合物粘结剂包括乙酸乙烯酯、乙烯醇和氯乙烯的共聚物。在一些实施方案中,丝网印刷油墨可包含10重量%至20重量%的乙烯基聚合物粘结剂。

[0234] 如前所述,丝网印刷油墨还可包含至多15重量%的一种或多种增塑剂(该增塑剂包括聚合物增塑剂和邻苯二甲酸酯(例如,邻苯二甲酸二癸酯))、着色剂(例如,颜料)以及1重量%至5重量%的无机填料。如前所述,有机溶剂基丝网印刷油墨包含40重量%至60重量%的一种或多种有机溶剂。在一个实施方案中,丝网印刷油墨包含(例如,35重量%至45重量%)环己酮、(例如,10重量%至20重量%)的3-乙氧基丙酸乙酯和(例如,5重量%至10重量%)乙酸2-丁氧基乙酸乙酯。

[0235] 在其它实施方案中,丝网印刷油墨为可辐射固化油墨,其包含分散在一种或多种反应性稀释剂中作为液体载体的至少一种聚合物、着色剂(在有色油墨的情况下)以及前述任选的添加剂和无机填料。在一个实施方案中,可辐射固化丝网印刷油墨包含10重量%至20重量%的甲基丙烯酸甲酯聚合物、着色剂(例如,颜料)、至多5重量%的如前所述的无机填料和至多90重量%的反应性稀释剂的混合物。在一个实施方案中,可辐射固化丝网印刷油墨包含(例如,30重量%至40重量%)芳族(甲基)丙烯酸酯单体,诸如丙烯酸苯氧基乙酯、(例如,5重量%至15重量%)脂族聚氨酯丙烯酸酯、(例如,10重量%至20重量%)乙烯基己内酰胺、(例如,1重量%至5重量%)1-丙酮、2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-2-(苯基甲基)、(例如,1重量%至5重量%)的1-丁酮、2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-2-(苯基甲基)、(例如,1重量%至5重量%)二甘醇乙醚丙烯酸酯和(例如,1重量%至5重量%)丙氧基化甘油三丙烯酸酯。

[0236] 丝网印刷油墨的合适示例包括3MTM丝网印刷UV油墨9802不透明黑、3MTMScotchliteTM透明丝网印刷油墨2905黑以及US 6,232,359中所述的那些。

[0237] 在有利的实施方案中,颜色密度为可用(例如,可从3M公司(3M)商购获得的SCOTCHCAL IJ170-10和IJ180mc-10)浇铸乙烯基膜获得的至少80%、85%、90%、95%或100%的颜色密度。

[0238] 通过以下实施例进一步说明了本发明的目的和优点。这些实施例中所述的特定材料和量,以及其它条件和细节,不应当用于不当地限制本发明。

[0239] 实施例

[0240] 除非另有说明,否则实施例及本说明书其余部分中的所有份数、百分比、比等均以重量计。除非另外指明,否则所有其他试剂均得自或购自精细化学品供应商诸如美国密苏

里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company, St. Louis, Missouri), 或者可通过已知的方法合成。

[0241] 材料

[0242] INGEO 4032D-半结晶聚乳酸(PLA) (2重量%D-丙交酯;重均分子量 \approx 200,000g/mol), 购自明尼苏达州明尼通卡的奈琪沃克有限责任公司(Natureworks, LLC, Minnetonka, MN)。

[0243] INGEO 4060D-无定形聚乳酸(PLA) (10重量%D-丙交酯;重均分子量 \approx 180,000g/mol), 购自明尼苏达州明尼通卡的奈琪沃克有限责任公司(Natureworks, LLC, Minnetonka, MN)。

[0244] VINNAPAS UW 4FS-聚乙酸乙烯酯(PVAc) ($T_g=42^\circ\text{C}$;重均分子量 \approx 280,000g/mol), 得自德国瓦克公司(Wacker, Germany)。

[0245] VINNAPAS UW 25FS-聚乙酸乙烯酯(PVAc) ($T_g=42^\circ\text{C}$;重均分子量 \approx 480,000g/mol), 得自德国瓦克公司(Wacker, Germany)。

[0246] VINAVID K70-聚乙酸乙烯酯($T_g=42^\circ\text{C}$;重均分子量 \approx 640,000g/mol), 得自意大利Vinavid公司(Vinavid, Italy)。

[0247] CITROFLEX A4-柠檬酸乙酰基三丁酯增塑剂, 得自新泽西州贝永的Vertellus高性能材料公司(Vertellus Performance Materials, Bayonne, NJ)。

[0248] TEGMER 804-四乙二醇二乙基己酸酯增塑剂, 得自伊利诺伊州芝加哥的赫斯塔公司(Hallstar, Chicago, IL)。

[0249] TEGMER 809-PEG 400二乙基己酸酯增塑剂, 得自伊利诺伊州芝加哥的赫斯塔公司(Hallstar, Chicago, IL)。

[0250] ADMEX 6995-聚合物己二酸酯增塑剂(重均分子量 \approx 3200g/mol), 得自田纳西州金斯波特的伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, TN)。

[0251] ECOPROMOTE-苯基膦酸锌成核剂, 得自日本日产化学工业公司(Nissan Chemical Industrials, Japan)。

[0252] STABAXOL I LF-水解稳定剂得自宾夕法尼亚州匹兹堡的朗盛公司(LANXESS Corporation, Pittsburgh, PA)。

[0253] CARBODILITE HMV-15CA-水解稳定剂得自日本的日清纺化学公司(Nisshinbo Chemical Inc., Japan)。

[0254] SUKANO DC S511-抗粘连添加剂母料得自南卡罗来纳州邓肯的苏卡诺聚合物公司(Sukano Polymers Corporation, Duncan, SC)。

[0255] CLARIANT PLA4060 TiO_2 MB-50重量%无定形Ingeo PLA 4060D母料中的50重量%二氧化钛得自明尼苏达州明尼阿波利斯的科莱恩公司(Clariant Corporation, Minneapolis, MN)。

[0256] CLARIANT PLA4032 TiO_2 MB-50重量%半结晶Ingeo PLA 4032D母料中的50重量%二氧化钛得自明尼苏达州明尼阿波利斯的科莱恩公司(Clariant Corporation, Minneapolis, MN)。

[0257] TI-PURE R-350-二氧化钛颜料得自特拉华州威明顿的科慕公司(Chemours Company FC, Wilmington, DE)。

[0258] TI-PURE R-960-二氧化钛颜料得自特拉华州威明顿的科慕公司 (Chemours Company FC, Wilmington, DE)。

[0259] 覆盖膜-非PVC覆膜以商品名ENVISION 8584G (膜厚度为约0.002英寸或50.8微米)得自明尼苏达州梅普尔伍德的3M公司 (3M Company, Maplewood, MN)。

[0260] SCOTCHCAL IJ 170-10-可从明尼苏达州梅普尔伍德的3M公司 (3M, Maplewood, MN) 商购获得

[0261] CONTROLTAC 40C-10R-可从明尼苏达州梅普尔伍德的3M公司 (3M, Maplewood, MN) 商购获得

[0262] 3M IJ180MC-10-可从明尼苏达州梅普尔伍德的3M公司 (3M, Maplewood, MN) 商购获得

[0263] 样品制备

[0264] 熔体配混

[0265] 通过将PLA、PVAc、增塑剂和成核剂在包括15cm³双螺杆微配混器的热熔挤出机 (DSM XPLORE) 中在100转/分钟 (RPM)、200℃下混合10分钟来制备样品, 并且然后通过打开混合室上的阀门来收集样品。将配混的样品进行80℃下的老化测试、差示扫描量热法 (“DSC”) 表征并熔融压制成膜以用于拉伸测试。

[0266] 熔融压制成制造膜

[0267] 将配混的样品置于两个聚四氟乙烯片材之间, 这两个聚四氟乙烯片材之间具有10密耳 (约250微米) 厚的间隔物。将聚四氟乙烯片材置于金属片之间。将其间设置有样品的金属片置于液压机 (得自卡弗公司 (Carver)) 的压板之间, 并将压板加热至340°F (171℃)。将每个样品在无压力下预热8分钟, 并且然后在300磅/平方英寸 (约2.1牛顿/mm²) 的压力下压制5分钟。然后, 从液压机移除金属板并允许其空气冷却。

[0268] 测试方法

[0269] 老化测试

[0270] 将配混的样品 (约0.2克) 置于封闭的闪烁小瓶中以防止在老化测试期间增塑剂蒸发, 并在80℃的烘箱中老化24小时。然后, 在80℃下老化后, 检查样品的表面以观察是否存在增塑剂迁移。具有油性表面的样品被认为是未通过; 而具有非油性表面的样品被认为是通过。

[0271] DSC-差示扫描量热法

[0272] 除非另有说明, 否则根据ASTM D3418-12使用TA INSTRUMENTS差示扫描量热仪测量每个样品的玻璃化转变温度、结晶温度和结晶度。在第一加热扫描中, 将每个样品 (4至8毫克 (mg)) 以10℃/min从-60℃加热到200℃并保持2分钟以消除其热历史, 然后在第一冷却扫描中以10℃/min冷却至-60℃ (除非另有说明), 并且在第二加热扫描中以10℃/min加热至200℃。第一次加热扫描用于确定膜的T_m。第二次加热扫描用于确定膜的T_g。如下定义来自DSC的各种参数:

[0273] T_g -是指第二次加热扫描的中点温度, 在ASTM D3418-12中描述为T_{mg}。

[0274] T_c -是指第一次冷却扫描的结晶峰值温度, 在ASTM D3418-12中描述为T_{pc}。

[0275] T_{m1} 和T_{m2} -分别是指第一次加热扫描和第二次加热扫描的熔融峰值温度, 在ASTM D3418-12中描述为T_{pm}。

[0276] 通过计算与在第一冷却扫描期间形成的结晶材料相关联的净熔融吸热 ΔH_{nm2} 来确定组合物结晶的能力, ΔH_{nm2} 用以下公式计算,

$$[0277] \quad \Delta H_{nm2} = \Delta H_{m2} - \Delta H_{cc2}$$

[0278] 其中 ΔH_{m2} 为第二次加热扫描的熔融吸热质量归一化焓, 并且 ΔH_{cc2} 为第二次加热扫描的结晶放热质量归一化焓 (如 ASTM D3418-12 的 11 部分所述)。对于包含成核剂的组合物, 未检测到 ΔH_{cc2} , 并且因此 $\Delta H_{nm2} = \Delta H_{m2}$ 。

[0279] 净熔融吸热 ΔH_{nm1} 与 (例如通过熔融压机制备的) 膜中的结晶度相关联。 ΔH_{nm1} 通过以下公式计算,

$$[0280] \quad \Delta H_{nm1} = \Delta H_{m1} - \Delta H_{cc1}$$

[0281] 其中 ΔH_{m1} 为第一次加热扫描的熔融吸热质量归一化焓, 并且 ΔH_{cc1} 为第一次加热扫描的结晶放热质量归一化焓 (如 ASTM D3418-12 的 11 部分所述)。对于包含成核剂的膜, 没有检测到 ΔH_{cc1} , 并且因此 $\Delta H_{nm1} = \Delta H_{m1}$ 。

[0282] 在计算中使用与放热和吸热相关联的焓 (即, ΔH_{m1} 、 ΔH_{m2} 、 ΔH_{cc1} 和 ΔH_{cc2}) 的绝对值。

[0283] 拉伸测试

[0284] 将膜样品切成 0.5 英寸或 1 英寸 (1.27 或 2.54 厘米 (cm) 宽的条带。使用 INSTRON 3365 拉伸测试机沿着膜挤出的纵向 (MD) 和横向 (TD) 进行拉伸测试。初始抓握距离为 1 英寸 (约 2.5cm), 并且拉伸速度为 6 英寸/分钟 (约 15.2cm/分钟) (即, 600% 应变/分钟) (除非另有说明)。将测试结果报告为 3 至 5 次样品重复的平均值。测定拉伸强度 (标称的)、拉伸伸长率 (断裂伸长率百分比) 和拉伸模量, 如由 ASTM D882-10 的 11.3 和 11.5 部分所述。

[0285] 凝胶渗透色谱法 (GPC)

[0286] 通过常规 GPC 根据聚苯乙烯分子量标准物分析样品。GPC 仪器为 Agilent 1260。GPC 柱组是 Agilent PLGel Mixed B 和 D (2×300×7.8mm I.D), 并且洗脱液是 THF 溶剂。记录峰值分子量 (M_p)、数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w)。

[0287] 加速风化

[0288] 将测试样品暴露于得自伊利诺伊州芝加哥的北雷文斯伍德大道 4114 号阿特拉斯材料测试技术公司 60613 (Atlas Material Testing Technology, 4114 North Ravenswood Avenue, Chicago, Ill., 60613) 的 Atlas Ci5000 Xenon 耐候计中的加速风化条件。根据 ASTM G155-13, 操作于非金属材料暴露的氙弧光灯设备的标准实践 (Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials) 执行测试, 其中定制设置在 ASTM G155-13 的附录 X1 中的表 X3.1 的循环 1 中概述, 定制设置为:

[0289] • 辐照度: 340nm 下 0.68W/m² 或更高

[0290] • 黑板温度: 70°C (光循环)、70°C (光和水循环)

[0291] • 室温度: 47°C (光循环)、47°C (光和水循环)

[0292] • 相对湿度: 70% (光循环)、95% (光和水循环)

[0293] • 报告测试样品所暴露的 295nm 至 385nm 的总辐照度 (MJ/m²)。

[0294] 动态力学分析 (DMA)

[0295] 动态力学分析 (DMA) 利用作为 “DMA Q800” 购自 TA 仪器 (TA Instruments) 的膜张力夹具来进行, 以表征膜的物理特性作为温度的函数。在 1 弧度/秒的频率和 0.1% 的最大应变

下将样品以2℃/分钟的速率由-40℃加热至140℃。

[0296] 印刷性能分析

[0297] 使用绝对印刷密度测试方法(根据ASTM D7305-08a:“Standard Test Method for Reflection Density of Printed Matter”(印刷品反射密度的标准测试方法))和在测量头上具有5mm孔的GRETAG SPM 50LT光谱密度计来评估印刷适性。使用校准斑块来校准光谱响应,并且使其准确到2%内。在室温下将25微米(0.001英寸)厚的丙烯酸类压敏粘合剂层在白色的纸剥离衬垫上的层合物用压料辊层合到以下膜,使得粘合剂和膜的表面接合在一起以得到膜制品。膜制品的暴露表面随后使用各种类型的印刷机用覆盖至少15cm²的主色条印刷:

[0298] • VUTEK ULTRAVU II 150SC型印刷机(得自新罕布什尔梅瑞狄斯的EFI公司的分公司VUTEK(VUTEK,a division of EFI Corporation,Meredith,N.H.)),具有3MTM压电喷墨系列1500v2

[0299] • SOLJET PRO4 XR-640印刷机(得自加利福尼亚州欧文的罗兰DGA公司(Roland DGA Corporation,Irvine,C.A.)),用Eco-SolMax2油墨

[0300] • HP LATEX 360印刷机(得自加利福尼亚州帕洛阿尔托的惠普公司(Hewlett-Packard Company,Palo Alto,C.A.)),用HP胶乳油墨

[0301] 印刷后,在测量色条的印刷密度之前,将样品空气干燥至少24小时。

[0302] 通过将实施例的印刷密度除以对照实施例1的印刷密度并将结果表示为标准性能的百分比,将实施例膜的油墨颜色密度与对照实施例1的油墨颜色密度进行比较。达到100%指示颜色饱和度相等。高于100%的值表示较高的颜色饱和度,并且低于100%的值表示较低的饱和度。总颜色密度是青色、品红色、黄色和黑色的测量值的总和。

[0303] 颜色变化

[0304] 用X-Rite Ci64分光光度计测量印刷PLA膜(包括如下所述的层合覆盖膜)在加速风化之后的初始颜色和后续颜色变化。以Hunter L^{*}、a^{*}、b^{*}单位测量颜色,并且根据ASTM D2244,根据仪器测量的颜色坐标计算颜色公差和色差的标准实践(Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates)来计算颜色变化(ΔE,Delta E)。

$$[0305] \quad \Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

[0306] 用于实施例和对照实施例(由“C”指示)的组合物中的组分中的每一种的重量%在表1中给出。例如,基于聚乳酸聚合物、聚乙酸乙烯酯聚合物和增塑剂的总重量计,实施例8含有70重量%的PLA4032、15重量%的PVAc、15重量%的CITROFLEX A4。基于组合物的总重量计,实施例8还含有0.2重量%的Ecopromote。组合物的Tg和老化结果也在如下表1中报告:

[0307] 表1

[0308]

实施例	组分	组分的重量%	T _g , °C	在 80°C 下老化持续 24 小时
C1	PLA4032/ADMEX6995	89/11	46	通过
C2	PLA4032/ADMEX6995	85/14	39	未通过
C3	PLA4032/ADMEX6995	82/18	37	未通过
C4	PLA4032/CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE	90/10/0.2	32	通过
C5	PLA4032/CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE	86/14/0.2	25	通过
C6	PLA4032/CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE	85/15/0.2	21	未通过
C7	PLA4032/CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE	83/17/0.2	15	未通过
实施例 8	PLA4032/VINNAPSUW4/ CITROFLEXA4/ECOPROMOTE	70/15/15/0.2	15	通过
实施例 9	PLA4032/VINNAPASUW4/ CITROFLEXA4/ECOPROMOTE	67/16/16/1	10	通过
实施例 10	PLA4032/VINNAPASUW4/ CITROFLEXA4/ECOPROMOTE	65/20/15/0.2	17	通过
实施例 11	PLA4032/VINNAPASUW4/ CITROFLEXA4/ECOPROMOTE	60/25/15/0.2	11	通过
实施例 12	PLA4032/VINNAPASUW4/ CITROFLEXA4/ECOPROMOTE	50/35/15/0.1	5	通过
实施例 13	PLA4032/VINNAPASUW4/ TEGMER809/ECOPROMOTE	60/28/12/0.2	13	通过
实施例 14	PLA4032/VINNAPASUW4/ TEGMER809/ECOPROMOTE	53/35/12/0.2	9	通过

[0309] 如表1所示,比较例C1、C4和C5通过了老化测试,而比较例C2、C3、C6和C7未通过老化测试。可将样品的T_g降低至25°C (如比较例C5所示),但不低于25°C,但仍通过了老化测试(如比较例C6和C7所示)。当组合物包含PLA、增塑剂和PVAc时,T_g可降低到25°C以下并且通过了老化测试。

[0310] 用于实施例和对照实施例(由“C”指示)的组合物中的组分中的每一种的重量%、DSC结果示于如下表2中:

[0311] 表2

[0312]

实施例	组分 (组分的重量%)	T _c , °C	T _{m2} , °C	T _g , °C	ΔH _{nm2} , J/g
C15	PLA/ECOPROMOTE (100/0.2)	125	167	63	42.9
C4	PLA4032/CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE (90/10/0.2)	122	162	36	41.4
C5	PLA4032/CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE (86/14/0.2)	120	160	25	40.1
实施例 8	PLA4032/VINNAPASUW4/CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE (70/15/15/0.2)	117	165	14	33.5
实施例 9	PLA4032/VINNAPASUW4/CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE (67/16/16/1)	119	163	10	32.5
实施例 10	PLA4032/VINNAPASUW4/CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE (65/20/15/0.2)	117	165	17	31.3
实施例 11	PLA4032/VINNAPASUW4/CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE (60/25/15/0.2)	115	164	13	29.4
实施例 12	PLA4032/VINNAPASUW4/CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE (50/35/15/0.1)	112	160	5	23.8
实施例 13	PLA4032/VINNAPASUW4/TEGMER809/ ECOPROMOTE (60/28/12/0.2)	120	165	13	28.4
实施例 14	PLA4032/VINNAPASUW4/TEGMER809/ ECOPROMOTE	118	164	9	26.2

[0313]

	(53/35/12/0.2)				
实施例 16	PLA4032/VINNAPASUW4/CITROFLEXA4 (50/35/15), 熔融压制的	--	160	27	1.5
实施例 17	PLA4032/VINNAPASUW4/CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE (44.8/35/20/0.2)	112	160	2	23.0
实施例 18	PLA4032/VINNAPASUW4/CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE (39.8/35/25/0.2)	109	158	-8	20.9
实施例 19	PLA4032/PLA4060/VINNAPASUW4/ CITROFLEXA4/ECOPROMOTE (20/34/35/10/1)	107	161	27	13.2
实施例 20	PLA4032/PLA4060/VINNAPASUW4/ CITROFLEXA4/ECOPROMOTE (15/50/20/14/1)	104	161	28	10.5
实施例 21	PLA4032/PLA4060/VINNAPASUW4/ TEGMER804/ECOPROMOTE (20/34/35/10/1)	112	162	22	14.5

[0314] 实施例12的组合物的代表性DSC曲线在图9中示出。该DSC曲线在冷却期间表现出明显的结晶峰值放热。实施例16的组合物在冷却期间没有表现出任何结晶,如图10所描绘的。

[0315] 根据先前所述的动态力学分析测试实施例12和16的膜样品。实施例12的结果示于图11中,并且实施例16的结果示于图12中。

[0316] 这些膜的DSC和拉伸测试结果(在1英寸/分钟(即,100%应变/分钟)下)如下描绘于表3中:

[0317] 表3

[0318]

实施例	组分 (组分的重量%)	T _{m1} (°C)	ΔH _{nm1} (J/g)	拉伸强 度(MPa)	拉伸 伸长率	拉伸模 量(MPa)
	增塑 PVC (CONTROLTAC™ IJ 180-10) T _g =15°C	--	N/A	24	200%	500
	VINNAPASUW4 (PVAc) T _g =43°C	--	N/A	34	7%	3000
	PLA4032	167	N/A	60	6%	3500

[0319]

	Tg=63℃					
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/VINNAPASUW4/ CITROFLEXA4/ECOPROMOTE (70/15/15/0.2)	164	34.2	21.6	86%	390
10	PLA4032/VINNAPASUW4/ CITROFLEXA4/ECOPROMOTE (65/20/15/0.2)	162	29.7	27.3	349%	371
11	PLA4032/VINNAPASUW4/ CITROFLEXA4/ECOPROMOTE (60/25/15/0.2)	162	30.1	20.6	363%	263
12	PLA4032/VINNAPASUW4/ CITROFLEXA4/ECOPROMOTE (50/35/15/0.1)	162	27.0	17.9	369%	203
13	PLA4032/VINNAPASUW4/ TEGMER809/ECOPROMOTE (60/28/12/0.2)	164	31.4	21.9	320%	328
14	PLA4032/VINNAPASUW4/ TEGMER809/ECOPROMOTE (53/35/12/0.2)	163	27.5	18.9	373%	253
16	PLA4032/VINNAPASUW4/ CITROFLEXA4 (50/35/15) 熔融压制的	160	1.7	30.1	472%	241
17	PLA4032/VINNAPASUW4/ CITROFLEXA4/ECOPROMOTE (44.8/35/20/0.2)	158	23.4	14.5	450%	153
18	PLA4032/VINNAPASUW4/ CITROFLEXA4/ECOPROMOTE (39.8/35/25/0.2)	157	21.6	8.7	390%	101
19	PLA4032/PLA4060/ VINNAPASUW4/CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE (20/34/35/10/1)	161	14.1	26.3	302%	613
20	PLA4032/PLA4060/ VINNAPASUW4/CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE	159	12.1	27.9	364%	485

	(15/50/20/14/1)					
[0320]	21	PLA4032/PLA4060/ VINNAPASUW4/TEGMER804/ ECOPROMOTE (20/34/35/10/1)	161	14.2	25.4	380% 416

[0321] 先前描述的PLA基膜可作为背衬、中间层或覆盖膜用于各种图形制品中。可特别地通过用可辐射固化的油墨印刷来在PLA基膜上提供图形。

[0322] 实施例22

[0323] 使用双螺杆挤出机(区1:250°F或121°C;区2和3:390°F或199°C;区4和5:350°F或177°C)和水上造粒机来制备预配混且自由流动的PLA粒料,其具有以下组成:

[0324]	组分	组成,重量%
	INGEO 4032PLA	12.2
	INGEO 4060PLA	42.2
	VINNAPAS UW25PVAc	22
	CITROFLEX A4增塑剂	12
	ECOPROMOTE成核剂	0.3
	白色颜料TiO ₂ (克莱恩公司(Clariant)*)	11.3

[0325] *通过使用Clariant PLA4032 TiO₂ MB获得

[0326] 将预配混的PLA粒料进料到具有2英寸(约5.1cm)直径和78英寸(198cm)长度的螺杆的单螺杆挤出机(格洛斯特工程挤出机,马萨诸塞州格洛斯特(Gloucester Engineering extruder, Gloucester, M.A.))。用冷却的进料喉管以及以下近似区温度和模具温度以14rpm的速度操作挤出机:Z1:166°C(330°F);Z2:168°C(335°F);Z3:171°C(340°F);Z4:174°C(345°F);以及模具:177°C(350°F)。通过0.004英寸(0.102毫米(mm))的模隙将膜挤出到30英寸(76.2厘米(cm))宽的聚酯载体膜上,以提供具有约0.002英寸(0.051mm)厚度和约30英寸(76.2cm)宽度的膜产品。将膜在60°C(140°F)下的烘箱中脱机热退火约3小时以实现结晶。在测试之前将聚酯载体从膜产品移除。

[0327] 表4实施例22挤出膜的物理特性

实施例	组分 (组分的重量%)	T _g , °C	T _{m1} , °C	ΔH _{nm1} , J/g	拉伸强度, MPa	拉伸 伸长率	拉伸模 量, MPa
[0328] 实 施 例 22	PLA4032/PLA4060/ VINNAPASUW25/ CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE/TiO ₂ (12.2/42.2/22/12/0.3/11.3)	24 15 *	158	11.6	27.2(MD) 27.4(TD)	229%(MD) 270%(TD)	422(MD) 421(TD)

[0329] MD=纵向;TD=横向;*以5°C/min的冷却速率测量;以1英寸/分钟(即,100%应变/分钟)运行拉伸测试。

[0330] 可将(例如,碳二亚胺)水解稳定剂和/或(TiO₂)颜料以本文所述的浓度添加到前述示例中的任一者中。

[0331] 用各种油墨印刷代表性膜实施例,并且如前所述评估印刷密度。测试结果列于下表中:

[0332] 表5通过具有3M™压电喷墨系列1500v2的VUTEK 150印刷机实现的印刷密度

[0333]

实施例	组分 (组分的重量%)	青色	品红色	黄色	黑色	总计	浇铸乙烯基的总%
对照	浇铸乙烯基 (SCOTHCAL IJ 170-10)	2.22	2.08	1.26	2.31	7.87	100%
对照	压延乙烯基 (CONTROLTAC 40C-10R)	2.06	2.06	1.26	2.46	7.84	100%
实施例 19	PLA4032/PLA4060/ VINNAPASUW4/ CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE (20/34/35/10/1)	2.11	1.94	1.28	2.17	7.5	95%
实施例 20	PLA4032/PLA4060/ VINNAPASUW4/ CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE (15/50/20/14/1)	1.48	1.86	1.3	1.95	6.59	84%

[0334]

实施例 21	PLA4032/PLA4060/ VINNAPASUW4/ TEGMER804/ ECOPROMOTE (20/34/35/10/1)	1.59	1.86	1.27	1.9	6.62	84%
实施例 22	PLA4032/PLA4060/ VINNAPASUW25/ CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE/TiO ₂ (12.2/42.2/22/12/0.3/11.3)	2.25	2.09	1.25	2.44	8.03	102%

[0335] 表6通过ROLAND SOLJET印刷机用Eco-Sol Max 2油墨实现的印刷密度

实施例	组分 (组分的重量%)	青色	品红色	黄色	黑色	总计	浇铸乙烯基的总%
对照	浇铸乙烯基 (SCOTHCAL IJ 170-10)	2.1	1.38	1.01	2.04	6.53	100%
对照	压延乙烯基 (CONTROLTAC 40C-10R)	2.22	1.41	1.04	2.14	6.81	104%
实施例 22	PLA4032/PLA4060/ VINNAPASUW25/ CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE/TiO ₂ (12.2/42.2/22/12/0.3/11.3)	2.01	1.38	1.0	2.08	6.47	99%

[0337] 表7通过HP Latex 360印刷机用HP胶乳油墨实现的印刷密度

实施例	组分 (组分的重量%)	青色	品红色	黄色	黑色	总计	浇铸乙烯基的总%
对照	浇铸乙烯基 (SCOTHCAL IJ 170-10)	1.68	1.52	1.06	1.94	6.2	100%
对照	压延乙烯基 (CONTROLTAC 40C-10R)	1.64	1.49	1.06	1.93	6.12	99%
实施例 22	PLA4032/PLA4060/ VINNAPASUW25/ CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE/TiO ₂ (12.2/42.2/22/12/0.3/11.3)	1.67	1.51	1.05	1.95	6.18	100%

[0339] 实施例23

[0340] 使用双螺杆挤出机(区1:250°F或121°C;区2和3:390°F或199°C;区4和5:350°F或177°C)和 水下造粒机来制备预配混且自由流动的PLA共混粒料,其具有以下组成:

[0341] 表8:实施例23的组成

组分	组成,重量%
INGEO 4032(半结晶PLA)	10.8
INGEO 4060(无定形PLA)	36.5
VINAVIL K70(PVAc)	20
CITROFLEX A4(增塑剂)	10.5
ECOPROMOTE(成核剂)	0.2
STABAXOL I LF(水解稳定剂)	2
白色颜料TiO ₂ (克莱恩公司(Clariant)*)	20

[0343] *通过使用Clariant PLA4060 TiO₂ MB获得

[0344] 将预配混的PLA粒料在49°C(120°F)下在干燥剂干燥器中干燥大约15小时,然后进料到具有2.5英寸(6.4厘米(cm))直径螺杆和78英寸(198厘米)长度的单螺杆挤出机(格洛斯特工程挤出机,马萨诸塞州格洛斯特(Gloucester Engineering extruder,Gloucester,

MA)。用冷却的进料喉管以及以下近似区温度和模具温度操作挤出机：区1:166°C (330°F)；区2:168°C (335°F)；区3:171°C (340°F)；区4:174°C (345°F)；以及模具:177°C (350°F)。通过具有0.004英寸(0.102毫米(mm))的模隙的模具将膜挤出到30英寸(76.2cm)宽的聚酯载体膜上,以提供具有约0.002英寸(0.051mm)厚度和约30英寸(76.2cm)宽度的膜产品。将膜在55°C (131°F)下的烘箱中脱机热退火约24小时以实现结晶。

[0345] 表9实施例23挤出膜的物理特性

实施 例	组分 (组分的重量%)	T _g , °C	T _{m1} , °C	ΔH _{nm1} , J/g	拉伸强 度, MPa	拉伸 伸长率	拉伸模 量, MPa
[0346] 23	PLA4032/PLA4060/	27	157	7.3	20.5	174%	316

[0347]	VINAVILK70/ CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE/ STABAXOL I F/TiO ₂ (10.8/36.5/20/10.5/0.2/2/20)	15*					
--------	--	-----	--	--	--	--	--

[0348] *以5°C/min的冷却速率测量

[0349] 然后如上所述用油墨印刷退火PLA膜。通过在室温下使用层合机将上述覆盖膜(3M Envision 8548G)层合到印刷PLA膜的顶部。然后将测试样品粘附到铝板以用于加速风化评估。在经受加速风化方法之前和之后测量印刷膜颜色。下文汇总结果。

[0350] 表10加速风化后经印刷的PLA膜(实施例23)的颜色变化

总辐照度, MJ/m ²	Delta E (HP Latex 360 印刷机/831 油墨)				
	白色	青色	品红色	黄色	黑色
0	0	0	0	0	0
179	0.3	0.3	4.8	0.7	0.2
[0351] 357	0.2	1.1	6.9	2.0	0.3
539	0.2	2.0	7.9	3.3	0.4
717	0.2	3.0	8.5	5.0	0.5
901	0.4	4.1	8.9	7.6	0.3
1082	0.4	6.1	9.1	11.2	0.2

[0352] 表11加速风化后经印刷的PLA膜(实施例23)的颜色变化

总辐照度, MJ/m ²	Delta E (Roland XR-640 印刷机/Eco Sol Max 2 油墨)				
	白色	青色	品红色	黄色	黑色
0	0	0	0	0	0
179	0.2	1.4	4.4	0.2	0.4
[0353] 357	0.1	2.2	6.1	1.0	0.3
539	0.1	3.0	7.1	2.1	0.2
717	0.2	4.9	7.7	3.7	0.3
901	0.3	7.4	8.1	5.8	0.2
1082	0.3	9.0	8.0	9.0	0.2

[0354] 实施例24-28

[0355] 表12A附加PLA制剂

[0356]	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例
		24	25	26	27	28
	PLA4032, 重量%	10.8%	10.8%	10.8%	10.8%	10.8%
	PLA4060, 重量%	36%	36.5%	36.5%	37.5%	38.5%
	VINAVIL K70, 重量%	20%	20%	20%	20%	20%
	CITROFLEX A4, 重量%	10.5%	10.5%	10.5%	10.5%	10.5%
[0357]	ECOPROMOTE, 重量%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
	STABAXOL I LF, 重量%	1%	2%	2%		
	CARBODILITE HMV-15CA, 重量%	1.5%			1%	
	TiO ₂ (CLARIANT*), 重量%	20%				20%
	TiO ₂ (TI-PURE R350), 重量%		20%		20%	
	TiO ₂ (TI-PURE R960), 重量%			20%		

[0358] *通过使用Clariant PLA4060 TiO₂ MB获得

[0359] 实施例24-28的挤出膜样品以与实施例23相同的方式制备。

[0360] 表12B实施例24-28挤出膜的拉伸数据

[0361]	实施例	拉伸强度,MPa	拉伸伸长率	拉伸模量,MPa
	24	20.9	173%	527
	25	30.3	262%	562
	26	25.7	200%	636
	27	30.2	212%	712
	28	20.5	132%	721

[0362] 在加速风化下评价来自表12A的未印刷膜样品(仅不使用覆盖膜的膜)。通过GPC分析它们的分子量。结果汇总于表13、表14和表15中。

[0363] 表13PLA膜(实施例23、实施例24)在加速风化之前和之后的GPC结果

总辐照度, MJ/m ²	实施例 23			实施例 24		
	M _p , g/mol	M _n , g/mol	M _w , g/mol	M _p , g/mol	M _n , g/mol	M _w , g/mol
0	1.89E+05	8.32E+04	3.16E+05	1.86E+05	8.34E+04	3.37E+05
360	1.29E+05	4.94E+04	2.27E+05	1.40E+05	5.48E+04	2.71E+05
$\frac{M(360) - M(0)}{M(0)}, \%$	-32%	-41%	-28%	-25%	-34%	-20%
720	9.04E+04	4.17E+04	1.96E+05	9.83E+04	4.59E+04	2.41E+05
$\frac{M(720) - M(0)}{M(0)}, \%$	-52%	-50%	-38%	-47%	-45%	-28%
1080	5.51E+04	2.88E+04	1.61E+05	6.31E+04	3.22E+04	1.89E+05
$\frac{M(1080) - M(0)}{M(0)}, \%$	-71%	-65%	-49%	-66%	-61%	-44%

[0366] 表14PLA膜(实施例25、实施例26)在加速风化之前和之后的GPC结果

总辐照度, MJ/m ²	实施例 25			实施例 26		
	M _p , g/mol	M _n , g/mol	M _w , g/mol	M _p , g/mol	M _n , g/mol	M _w , g/mol
0	1.98E+05	1.04E+05	3.17E+05	1.98E+05	9.65E+04	3.19E+05
360	1.77E+05	7.83E+04	2.96E+05	1.77E+05	8.35E+04	2.95E+05
$\frac{M(360) - M(0)}{M(0)}, \%$	-11%	-25%	-7%	-11%	-13%	-8%
720	1.49E+05	6.87E+04	2.51E+05	1.51E+05	7.56E+04	2.53E+05
$\frac{M(720) - M(0)}{M(0)}, \%$	-25%	-34%	-21%	-24%	-22%	-21%
1080	9.12E+04	4.44E+04	2.05E+05	1.36E+05	6.61E+04	2.47E+05
$\frac{M(1080) - M(0)}{M(0)}, \%$	-54%	-57%	-35%	-31%	-32%	-23%

[0368] 表15PLA膜(实施例27、实施例28)在加速风化之前和之后的GPC结果

总辐照度, MJ/m ²	实施例 27			实施例 28-无水解稳定剂 20% TiO ₂		
	M _p , g/mol	M _n , g/mol	M _w , g/mol	M _p , g/mol	M _n , g/mol	M _w , g/mol
0	2.21E+05	1.16E+05	3.60E+05	1.53E+05	6.47E+04	2.80E+05
360	1.61E+05	7.91E+04	3.09E+05	6.12E+04	3.22E+04	1.74E+05
$\frac{M(360) - M(0)}{M(0)}, \%$	-27%	-32%	-14%	-60%	-50%	-38%
720	1.06E+05	5.67E+04	2.36E+05	3.21E+04	2.15E+04	1.51E+05
$\frac{M(720) - M(0)}{M(0)}, \%$	-52%	-51%	-34%	-79%	-67%	-46%
1080	5.61E+04	3.33E+04	1.90E+05	2.31E+04	1.40E+04	1.20E+05
$\frac{M(1080) - M(0)}{M(0)}, \%$	-75%	-71%	-47%	-85%	-78%	-57%

[0370] 表16A具有低结晶度的附加PLA制剂

实施例	实施例 29	实施例 30	实施例 31
PLA4032, 重量%	7.4%	1.4%	

PLA4060, 重量%	31.7%	37.7%	60%
VINAVIL K70, 重量%	34.3%	34.3%	25%
CITROFLEX A4, 重量%	24.5%	24.5%	15%
ECOPROMOTE, 重量%	0.1%	0.1%	
SUKANO DC S511, 重量%	2%	2%	

[0373] 在实验室中通过熔融压制过程制备膜样品(如样品制备部分中所述)。将膜样品中的一些膜样品在60℃下退火6小时。其他样品未退火。

[0374] 表16B退火和未退火挤出膜实施例23以及熔融压制膜实施例29-31的物理特性。

实施例	退火	ΔH_{nm1} (J/g)	拉伸强度, MPa	拉伸伸长率	拉伸模量, MPa
23	否	0	26.9	270%	917
23	是	6.8	20.5	170%	320
[0375] 29	否	0	未断裂	>400%	5.5
29	是	6.1	8.0	319%	45
30	否	0	未断裂	>400%	3.2
30	是	1.6	7.6	371%	23
31	否	0	21.2	268%	681
31	是	0.6	20.8	286%	1043

[0376] 印刷结果

[0377] 表17通过HP Latex 360印刷机用HP Latex 831油墨实现的印刷密度(印刷曲线:标准3M IJ180曲线)

[0378]

实施例	组分 (组分的重量%)	青色	品红色	黄色	黑色	总计	对照的 总%
对照	浇铸乙烯基 (3M IJ180mc-10)	1.72	1.46	1.05	2.05	6.28	100%
23(未退火)	PLA4032/PLA4060/ VINAVILK70/ CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE/ STABAXOL I F/TiO2 (10.8/36.5/20/10.5/0.2/2/20)	1.75	1.45	1.05	2.09	6.34	101%
23(退火)	PLA4032/PLA4060/ VINAVILK70/ CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE/ STABAXOL I F/TiO2 (10.8/36.5/20/10.5/0.2/2/20)	1.77	1.45	1.05	2.16	6.43	102%
29(未退火)	PLA4032/PLA4060/VINAVIL K70 /CITROFLEX A4 /ECOPROMOTE /SUKANO DC S511 (7.4/31.7/34.3/24.5/0.1/2)	1.79	1.47	1.10	2.29	6.65	106%
29(退火)	PLA4032/PLA4060/VINAVIL K70 /CITROFLEX A4 /ECOPROMOTE /SUKANO DC S511 (7.4/31.7/34.3/24.5/0.1/2)	1.80	1.47	1.11	2.29	6.67	106%
30(未退火)	PLA4032/PLA4060/VINAVIL K70 /CITROFLEX A4 /ECOPROMOTE /SUKANO DC S511 (1.4/37.7/34.3/24.5/0.1/2)	1.78	1.45	1.10	2.24	6.57	105%
30(退火)	PLA4032/PLA4060/VINAVIL K70 /CITROFLEX A4 /ECOPROMOTE /SUKANO DC S511 (1.4/37.7/34.3/24.5/0.1/2)	1.80	1.47	1.11	2.29	6.67	106%
31 (未退火)	PLA4060/VINAVIL K70 /CITROFLEX A4 (60/25/15)	1.77	1.46	1.09	2.04	6.36	101%
31(退火)	PLA4060/VINAVIL K70 /CITROFLEX A4 (60/25/15)	1.77	1.46	1.09	2.09	6.41	102%

[0379] 表18通过ROLAND XR-640印刷机用Eco-Sol Max 2油墨实现的印刷密度(印刷曲线:通用乙烯基I HD;540×720dpi,预压制US)

[0380]

实施例	组分 (组分的重量%)	青色	品红色	黄色	黑色	总计	对照的 总%
对照	浇铸乙烯基 (3M IJ180mc-10)	1.48	1.25	0.87	1.87	5.47	100%
23(未退火)	PLA4032/PLA4060/ VINA VIL K70/ CITROFLEX A4/ ECOPROMOTE/ STABAXOL I F/TiO2 (10.8/36.5/20/10.5/0.2/2/20)	1.12	1.29	0.78	1.39	4.58	84%
23(退火)	PLA4032/PLA4060/ VINA VIL K70/ CITROFLEX A4/ ECOPROMOTE/ STABAXOL I F/TiO2 (10.8/36.5/20/10.5/0.2/2/20)	1.52	1.49	0.89	2.00	5.90	108%
29(退火)	PLA4032/PLA4060/VINA VIL K70 /CITROFLEX A4 /ECOPROMOTE /SUKANO DC S511 (7.4/31.7/34.3/24.5/0.1/2)	1.65	1.46	0.93	1.91	5.95	109%
30(退火)	PLA4032/PLA4060/VINA VIL K70 /CITROFLEX A4 /ECOPROMOTE /SUKANO DC S511 (1.4/37.7/34.3/24.5/0.1/2)	1.55	1.43	0.93	1.88	5.79	106%
31(退火)	PLA4060/VINA VIL K70 /CITROFLEX A4 (60/25/15)	1.28	1.37	0.91	1.73	5.29	97%

[0381] 表19通过ROLAND XR-640印刷机用Eco-Sol Max 2油墨实现的印刷密度(印刷曲线:通用乙烯基I HD;720×1440dpi,最大密度)

实施例	组分 (组分的重量%)	青色	品红色	黄色	黑色	总计	对照的 总%
对照	浇铸乙烯基 (3M IJ180mc-10)	2.27	1.39	0.98	2.21	6.85	100%
23(未退火)	PLA4032/PLA4060/ VINA VILK70/ CITROFLEXA4/ ECOPROMOTE/ STABAXOL I F/TiO2 (10.8/36.5/20/10.5/0.2/2/20)	2.00	1.37	0.92	2.03	6.32	92%
29(未退火)	PLA4032/PLA4060/VINA V IL K70 /CITROFLEX A4 /ECOPROMOTE /SUKANO DC S511 (7.4/31.7/34.3/24.5/0.1/2)	2.25	1.45	1.02	2.29	7.01	102%
30(未退火)	PLA4032/PLA4060/VINA V IL K70 /CITROFLEX A4 /ECOPROMOTE /SUKANO DC S511 (1.4/37.7/34.3/24.5/0.1/2)	2.21	1.41	1.03	2.36	7.01	102%
31(未退火)	PLA4060/VINA VIL K70 /CITROFLEX A4 (60/25/15)	2.28	1.40	1.01	2.43	7.12	104%

[0382]

[0383] 表20A未退火的老化膜与老化后退火的相同膜的比较(第一加热扫描)

实施例	膜的组分	组分的浓度(重量%)
32	PLA4032/PLA4060/VinavilK70/CitroflexA4/ Ecopromote/Stabaxol-I-LF/TiO2 (科莱恩公司 (Clariant))	10.8/36.5/20/10.5/0.2/2/20
33	PLA4032/PLA4060/VinnapasUW4/CitroflexA4/ Ecopromote	19.6/35/35/10/0.4
34	PLA4032/PLA4060/VinnapasUW4/CitroflexA4/ Ecopromote	14.7/46.7/26.3/12/0.3
35	PLA4032/PLA4060/VinnapasUW4/Tegmer804/ Ecopromote	20/34/35/10/1
36	PLA4032/PLA4060/VinnapasUW25/CitroflexA4/ Ecopromote/TiO2 (科莱恩公司 (Clariant))	12.2/42.2/22/12/0.3/11.3
37	PLA4032/PLA4060/VinavilK70/CitroflexA4/ Ecopromote	14.2/47/25/13.5/0.3

[0384]

[0385] 表20B-结果

[0386]

实施例	在室温下老化 (月)	膜的未退火 $\Delta H_{nm1}(J/g)$	膜的在 120°F 下退 火 15 小时的 $\Delta H_{nm1}(J/g)$	膜的在 60°C 下退火 3 小时的 $\Delta H_{nm1}(J/g)$
32	20	0.3	2.7	6.8
33	58	0	0.5	0.1
34	58	0	0.4	0
35	64	2.2	11.5	12.7
36	未老化-在 170°C 下再熔融	0.6	10.2	10.5
36	32	2.5		
36	43	8.0		
37	43	0	11.2	10.8

[0387] 以上获得专利证书的申請中所有引用的参考文献、专利和专利申请以一致的方式全文以引用方式并入本文中。在并入的参考文献部分与本申請之间存在不一致或矛盾的情况下,应以前述说明中的信息为准。

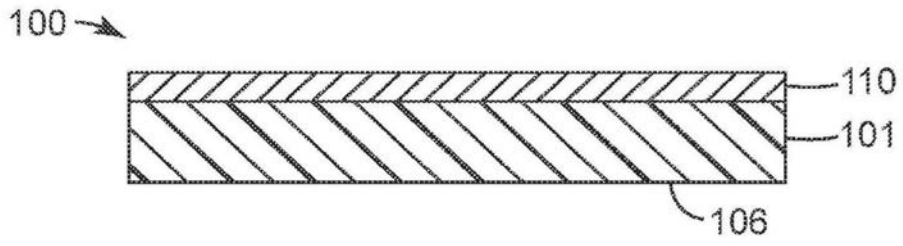


图1

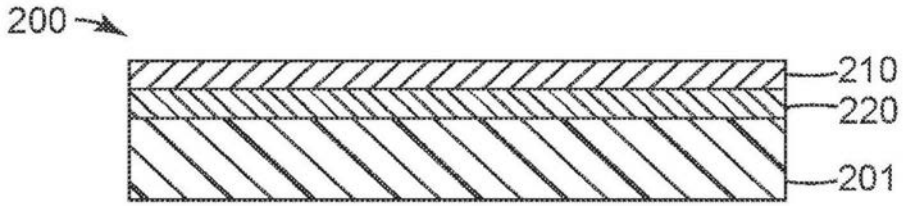


图2

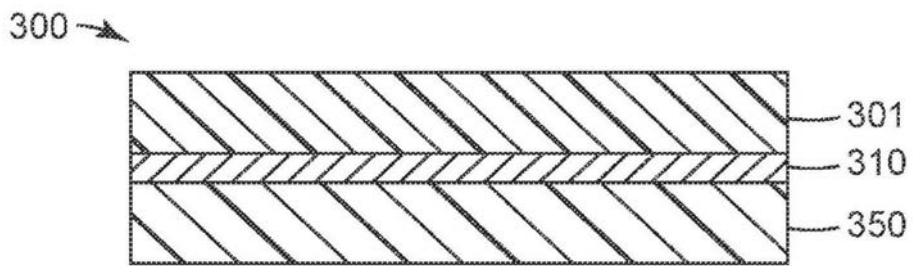


图3

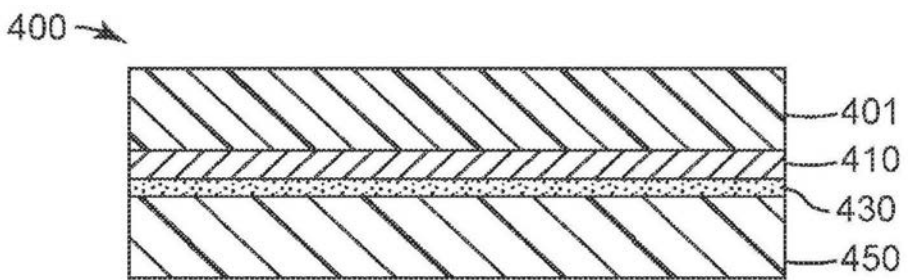


图4

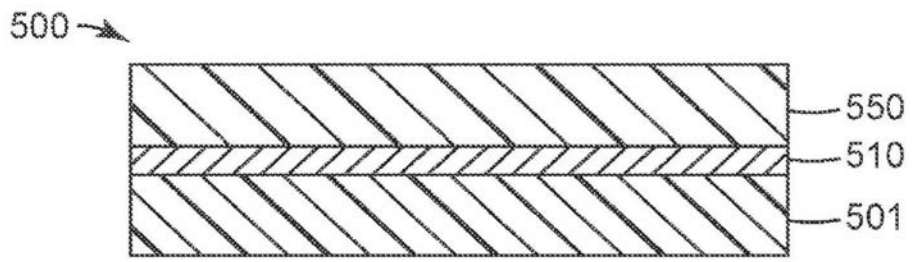


图5

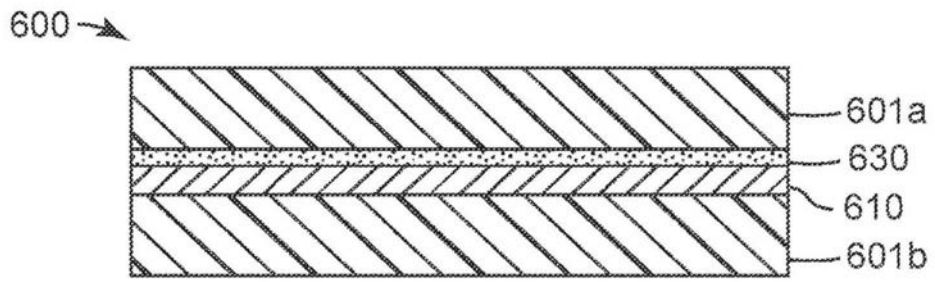


图6

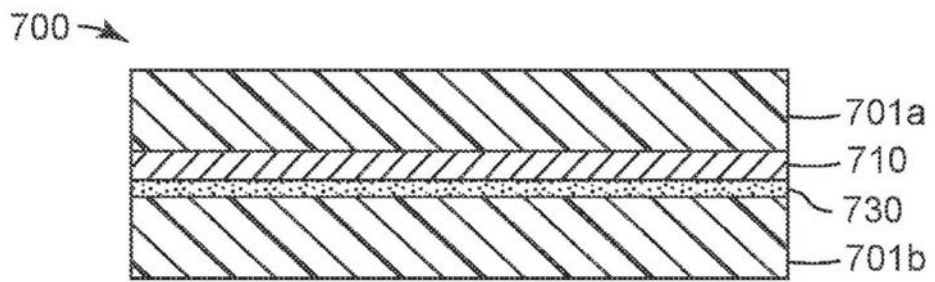


图7

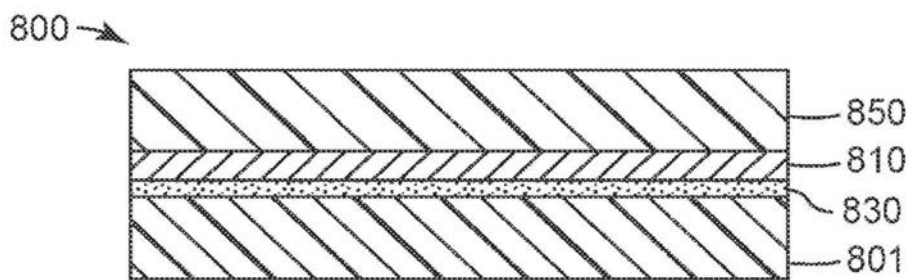


图8

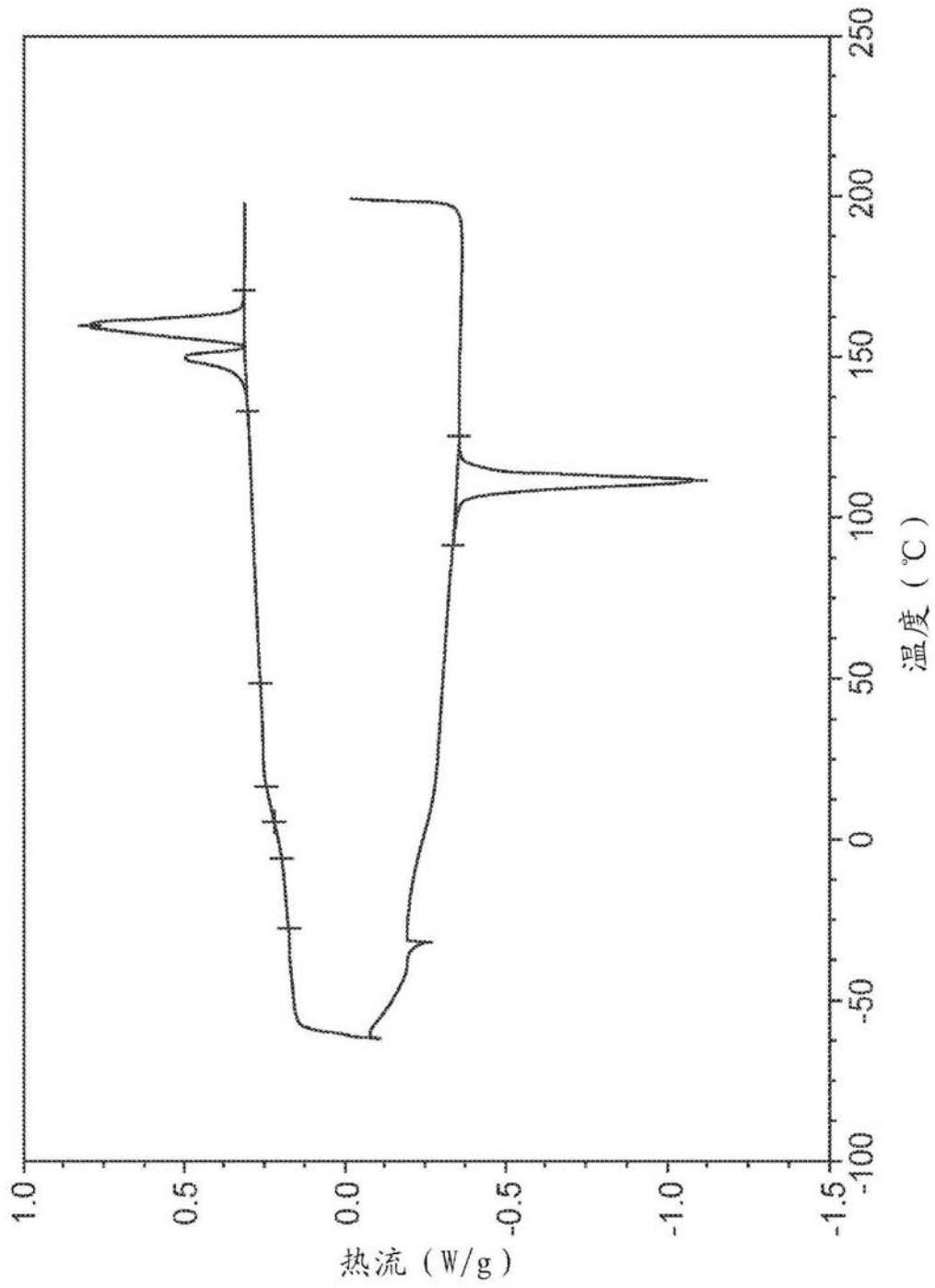


图9

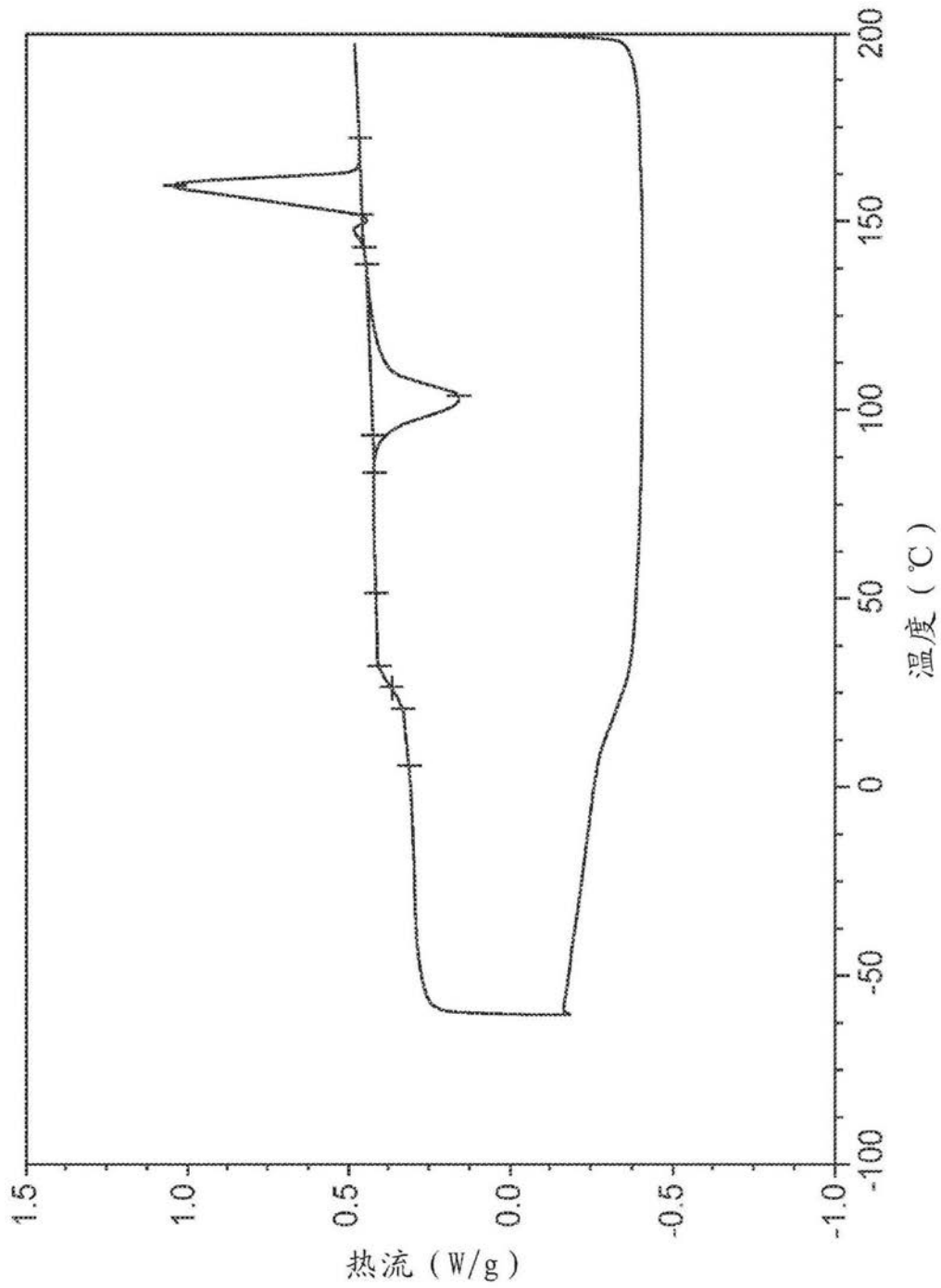


图10

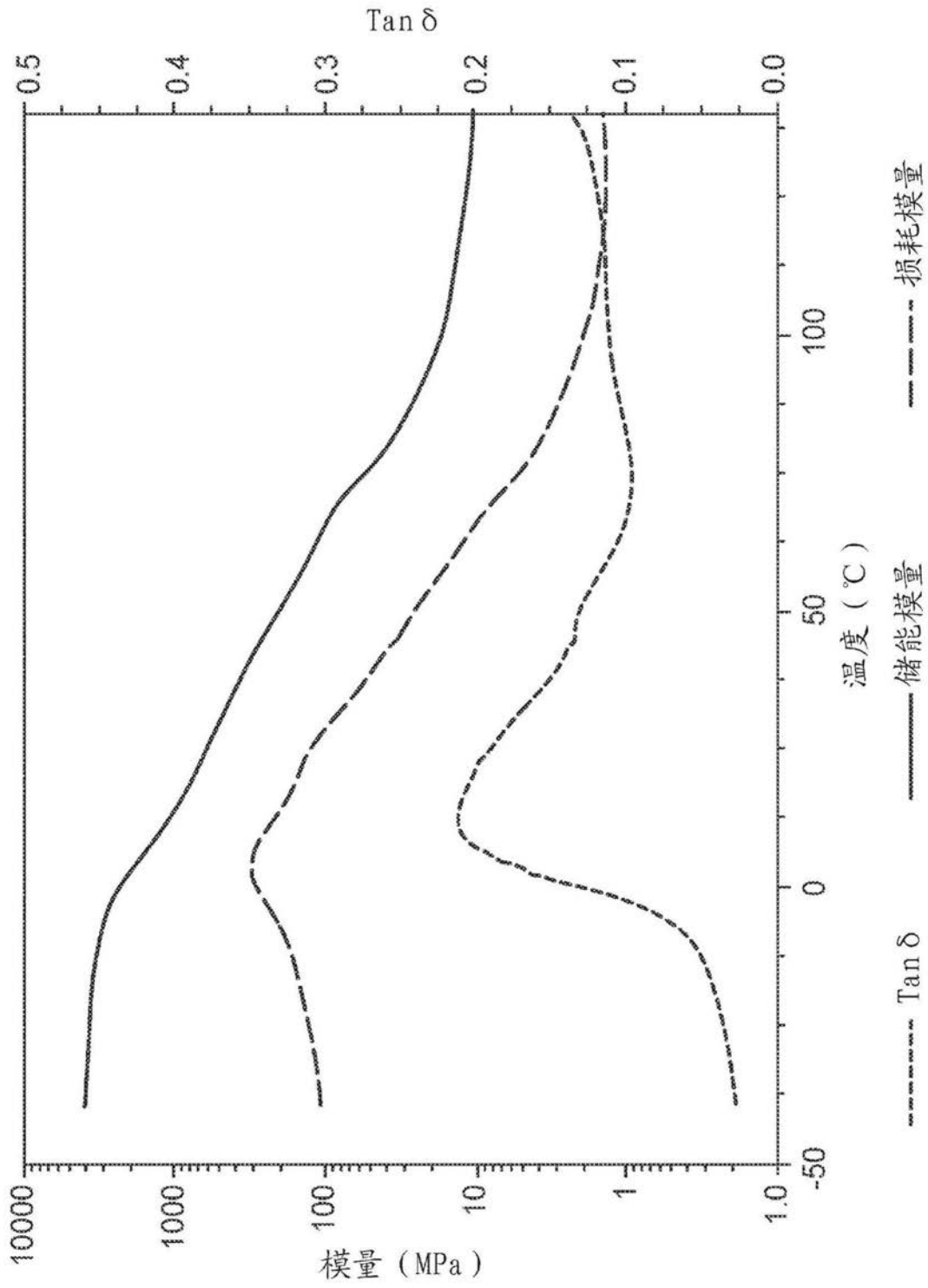


图11

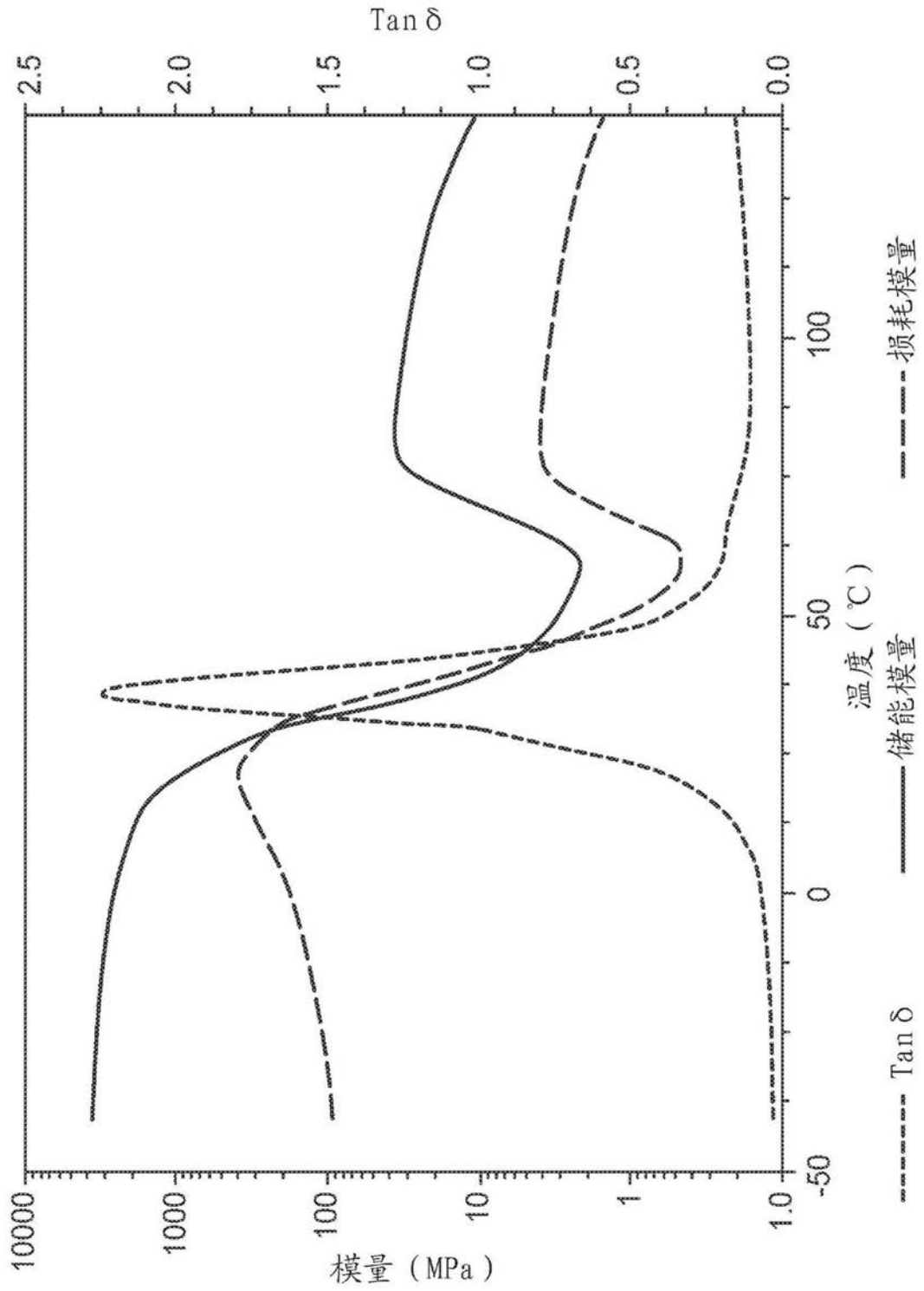


图12