



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103009754 A

(43) 申请公布日 2013.04.03

(21) 申请号 201310009540.1

B32B 27/30 (2006.01)

(22) 申请日 2013.01.07

B32B 27/32 (2006.01)

(66) 本国优先权数据

201210018769.7 2012.01.20 CN

(71) 申请人 李波

地址 719300 陕西省榆林市神木县神木镇水
龙村1号

(72) 发明人 李波

(74) 专利代理机构 北京汉昊知识产权代理事务
所(普通合伙) 11370

代理人 黄可峻

(51) Int. Cl.

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/10 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

用于热贴复合的复合薄膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种可以和纸张等材料热贴复合的复合薄膜材料,其包括基层和复合功能层,所述复合功能层含有乙烯和 α - 烯烃的共聚物,或所述乙烯共聚物与高压低密度聚乙烯的共混物或共挤物,或所述乙烯共聚物与带有极性基团的乙烯聚合物的共混物或共挤物,其特征在于所述复合功能层的 DSC 曲线上至少一个熔融峰的熔点在 40 至 90 摄氏度之间,在 DSC 曲线中 40 至 90 摄氏度之间的峰面积占 DSC 曲线总面积的比例大于 25%;所述复合功能层的表面张力为约 36-50 达因/厘米。本发明还提供了制备上述复合薄膜材料的方法。本发明还提供了上述复合薄膜材料用于制备覆膜纸张的用途和包括上述复合薄膜材料的覆膜纸张。

1. 一种复合薄膜材料,其包括基底层和复合功能层,其中,所述基底层含有聚丙烯或聚乙烯或其混合物或共混物,所述复合功能层含有乙烯和 α -烯烃的共聚物,或所述乙烯和 α -烯烃的共聚物与高压低密度聚乙烯的共混物或共挤物,或所述乙烯和 α -烯烃的共聚物与带有极性基团的乙烯共聚物的共混物或共挤物,其特征在于:

(1)根据差示扫描量热法(DSC)测量,所述复合功能层的 DSC 曲线上具有一个或多个熔融峰,其中至少一个熔融峰的熔点在 40 摄氏度至 90 摄氏度之间,优选在 65 摄氏度至 85 摄氏度之间,并且,在 DSC 曲线中,40 摄氏度至 90 摄氏度之间的峰面积占 DSC 曲线总面积的比例大于 25%,优选大于 40%,优选在 DSC 曲线中,65 摄氏度至 85 摄氏度之间的峰面积占 DSC 曲线总面积的比例大于 25%,优选大于 45%;

(2)所述复合功能层的表面张力为约 36 达因 / 厘米 -50 达因 / 厘米。

2. 权利要求 1 的复合薄膜材料,其中所述复合功能层含有所述乙烯和 α -烯烃的共聚物与高压低密度聚乙烯的共混物或共挤物,其 DSC 曲线上具有至少两个熔融峰,其中一个熔融峰的熔点在 40 摄氏度至 90 摄氏度之间,优选在 65 摄氏度至 85 摄氏度之间,另一个熔融峰的熔点在 95 摄氏度至 115 摄氏度之间,优选在 98 摄氏度至 110 摄氏度之间。

3. 权利要求 1 或 2 的复合薄膜材料,其中所述高压低密度聚乙烯为釜式法自由基聚合所生产,并且,根据 ASTM D-1238 (230 度,2.16 千克)测试,融熔指数(MI)为 0.3-20g/10 分钟,优选为 1-10g/10 分钟。

4. 权利要求 1 的复合薄膜材料,其中所述复合功能层含有所述乙烯和 α -烯烃的共聚物与带有极性基团的乙烯共聚物的共混物或共挤物。

5. 权利要求 4 的复合薄膜材料,其中所述复合功能层为所述乙烯和 α -烯烃的共聚物的和带有极性基团的乙烯共聚物的共挤出结构,分别形成乙烯 α -烯烃共聚物层和极性基团乙烯共聚物层,其中所述乙烯 α -烯烃共聚物层和基底层贴合,所述极性基团乙烯共聚物层位于复合薄膜材料的外表面。

6. 权利要求 1,4 和 5 中任一项的复合薄膜材料,其中所述带有极性基团的乙烯共聚物选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、乙烯-甲基丙烯酸共聚物(EMAA),乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)、乙烯离子型极性聚合物、马来酸酐和乙烯的结枝聚合物和其共混物,其熔点低于 90 摄氏度,优选的,所述带有极性基团的乙烯共聚物为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物或马来酸酐和乙烯的结枝聚合物。

7. 权利要求 1-6 中任一项的复合薄膜材料,其中所述乙烯和 α -烯烃的共聚物为乙烯与丁烯共聚物、乙烯与己烯共聚物或乙烯与辛烯共聚物,或所述共聚物的任意混合物或共混物,优选的,所述乙烯和 α -烯烃的共聚物中 α -烯烃共聚单体的含量大于 15 重量%且小于或等于 40 重量%,并且熔点低于 90 摄氏度。

8. 一种覆膜纸张,其包括权利要求 1-7 中任一项的复合薄膜材料和纸,其特征是,其中所述复合薄膜材料包括基底层和复合功能层,所述复合功能层与纸复合,所述纸选自铜版纸,胶版纸、商标纸、牛皮纸、瓦楞纸、纸袋纸、玻璃纸、白卡纸和特种纸。

9. 权利要求 1-7 中任一项的复合薄膜材料在用于和纸加热复合制备覆膜纸张的用途。

10. 制备权利要求 1-7 中任一项的复合薄膜材料的方法,包括以下步骤:基材放卷;基材表面电晕处理;挤出功能层材料并涂于基材表面;功能层与基材复合;对功能层进行表面处理提高其表面张力;收卷和分切,其中,对功能层表面进行电晕处理把表面张力提高为

约 36 达因 / 厘米 -50 达因 / 厘米。

用于热贴复合的复合薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及薄膜产品和生产工艺领域。具体的,本发明涉及用于和纸张,金属等材料热贴复合的挤出复合塑料薄膜材料和其制备工艺。

背景技术

[0002] 纸张或经过印刷的纸张可与塑料薄膜复合在一起形成纸塑合一的材料。经过覆膜后,纸张表面多了一层薄而透明的塑料薄膜,表面显得更加平滑光亮,极大地提高了印刷品的光泽度和牢度,延长了产品的使用寿命,又起到了防水、防污、耐磨、耐折、耐化学腐蚀等的保护作用,甚至在印刷过程中的一些表观缺陷都可以在很大程度上被弥补,所以目前在很多画刊、书籍、包装产品中都采用这种工艺。纸张覆膜是通过专业覆膜设备将纸张印品和薄膜复合在一起,形成纸塑合一的产品。通常用于与纸张复合的薄膜包括聚丙烯双向拉伸薄膜(BOPP)或聚酯双向拉伸薄膜(PET)等。

[0003] 中国专利 CN2741769Y 中披露了一种在 BOPP 薄膜表面通过挤出涂一层乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)原料,然后再和纸张加热复合的工艺。这种带有 EVA 的薄膜叫预涂膜。其生产过程为,预涂膜制造厂将满足特定技术要求的 BOPP 薄膜材料,通过挤出涂布设备在 BOPP 表面涂一层 EVA 原料。印刷包装企业在对纸张印品覆膜过程时仅需通过专用覆膜机加热加压即可。预涂膜特有的生产工艺和覆膜过程使得其能够高速覆膜(60-100 米/分钟)、覆膜质量高、粘结强度高、覆膜后加工性能好等优点。但是,近几年,EVA 的市场需求不断增长,而新增产能远不能满足市场的需求。因此,造成了 EVA 价格飞涨和供不应求的局面。

[0004] 因此,在纸塑复合工业界急需一种可以用于与纸张复合的薄膜或复合薄膜材料,作为带有 EVA 层的替代材料。该材料不但应具有和纸张很好的热复合特性,而且还应具有适合挤出涂布的加工性能。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种复合薄膜材料,其包括基层和涂布在其上的复合功能层。所述复合功能层也称为热贴功能层或热熔胶。本发明复合结构可用于和纸张等材料热贴复合。本发明的功能层材料采用了特定的聚烯烃类材料,并具有和纸张等材料的优良热复合性和挤出涂布时优越的加工性能。本发明可以不需要使用 EVA,或只需要相对少量的 EVA。

[0006] 本发明复合薄膜材料中的基层(或称为基底、基材)是塑料薄膜,其材料为各种常见的成膜聚烯烃聚合物,例如丙烯聚合物(也称为聚丙烯)、乙烯聚合物(也称为聚乙烯)或其混合物或共混物。常见的薄膜包括双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP 薄膜)和双向拉伸聚酯薄膜(PET 薄膜),双向拉伸尼龙(BOPA),双向拉伸聚乙烯(BOPE)等。优选的,本发明的基底是双向拉伸聚丙烯薄膜和双向拉伸聚酯薄膜。

[0007] 双向拉伸聚丙烯薄膜是由聚丙烯材料经共挤形成片材后,再经纵横两个方向的拉伸而制得的。由于拉伸分子定向,所以物理稳定性、机械强度、气密性较好,透明度和光泽度较高,坚韧耐磨,是目前应用最广泛的印刷薄膜。双向拉伸聚酯薄膜是以聚对苯二甲酸乙二

醇酯为原料,采用挤出法制成厚片,再经双向拉伸制成的薄膜材料。双向拉伸聚酯薄膜是机械性能优良,刚性、硬度及韧性高,耐穿刺,耐摩擦,耐高温和低温,耐化学药品性、耐油性、气密性和保香性良好,是常用的阻透性复合薄膜基材之一。

[0008] 本发明的复合功能层含有乙烯和 α -烯烃的共聚物,或所述乙烯和 α -烯烃的共聚物与高压低密度聚乙烯(即 LDPE)的共混物或共挤物,或所述乙烯和 α -烯烃的共聚物与带有极性基团的乙烯共聚物的共混物或共挤物,并且所述复合功能层具有如下特征:

[0009] (1) 根据差示扫描量热法(DSC)测量,在 DSC 曲线上具有一个或多个熔融峰,其中至少一个熔融峰的熔点在 40 摄氏度至 90 摄氏度之间,优选在 65 摄氏度至 85 摄氏度之间,并且,

[0010] 在 DSC 曲线中,40 摄氏度至 90 摄氏度之间的峰面积占 DSC 曲线总面积的比例大于 25%,优选大于 45%,

[0011] (2) 复合功能层的表面张力为约 36 达因/厘米至 50 达因/厘米。

[0012] 在本发明的一个方面,所述复合薄膜材料中的复合功能层的表面张力为约 36 达因/厘米至小于 38 达因/厘米,或为约 38 达因/厘米至 50 达因/厘米。

[0013] 在本发明的其中一个方面,上述复合薄膜材料中的复合功能层的特征(1)中,根据差示扫描量热法(DSC)测量,其在 DSC 曲线上具有一个或多个熔融峰,其中至少一个熔融峰的熔点在 65 摄氏度至 85 摄氏度之间,并且,在 DSC 曲线中,65 摄氏度至 85 摄氏度之间的峰面积占 DSC 曲线总面积的比例大于 25%,优选大于 40%,最优选大于 45%。

[0014] 在本发明的一个方面,本发明复合薄膜材料中的复合功能层为乙烯和 α -烯烃的共聚物与高压低密度聚乙烯(LDPE)的共混物或共挤物,根据差示扫描量热法(DSC)测量,在 DSC 曲线上具有两个熔融峰,其中一个熔融峰的熔点在 40 摄氏度至 90 摄氏度之间,优选在 65 摄氏度至 85 摄氏度之间,另一个熔融峰的熔点在 95 摄氏度至 115 摄氏度之间,优选在 98 摄氏度至 110 摄氏度之间。

[0015] 在本发明的一个方面,本发明复合薄膜材料中的复合功能层含有乙烯和 α -烯烃的共聚物与带有极性基团的乙烯共聚物(也称为带有极性基团的乙烯聚合物)的共混物或共挤物。在本发明的又一个方面,本发明复合薄膜材料中的功能层为乙烯和 α -烯烃的共聚物和带有极性基团的乙烯聚合物的共挤出结构,该共挤出结构中包括乙烯 α -烯烃共聚物层和极性基团乙烯共聚物层,其中所述乙烯 α -烯烃共聚物层和基底层贴合,所述极性基团乙烯共聚物层位于复合薄膜材料的外表面。在本发明的其中又一个方面,本发明复合薄膜材料中的功能层为乙烯 α -烯烃共聚物层和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物层的共挤出结构。在本发明的其中又一个方面,本发明复合薄膜材料中的功能层为乙烯 α -烯烃共聚物层和马来酸酐和乙烯的结枝聚合物层的共挤出结构。

[0016] 本发明中复合功能层使用的乙烯和 α -烯烃的共聚物包括乙烯与丁烯共聚物、乙烯与己烯共聚物或乙烯与辛烯共聚物,或所述共聚物的任意混合物或共混物。在本发明的一个方面,所述乙烯和 α -烯烃的共聚物是聚乙烯弹性体。聚烯烃弹性体和聚乙烯弹性体是本领域公知的聚合物,在化学工业出版社的《塑料工业手册(聚烯烃)》和中国石化出版社的《弹性体手册》有详细描述。本发明中优选的聚乙烯弹性体是 α -烯烃共聚单体的含量在 15% 重量以上,以及小于或等于 40% 重量的聚乙烯弹性体。更优选的,本发明中的聚乙烯弹性体是 α -烯烃共聚单体的含量在 20% 重量以上,以及小于或等于 40% 重量的聚乙烯弹

性体。最优选的,本发明中的聚乙烯弹性体是 α -烯烃共聚单体的含量在 20% 重量以上,以及小于或等于 30% 重量的聚乙烯弹性体。例如,在本发明的一个方面,乙烯和 α -烯烃的共聚物中乙烯与辛烯共聚物中辛烯含量在大于 20 重量%到小于或等于 40 重量%之间,优选为大于 20 重量%到小于或等于 30 重量%之间,乙烯与己烯共聚物中己烯含量在大于 15 重量%到小于或等于 40 重量%之间,优选为大于 20 重量%到小于或等于 30 重量%之间,或乙烯与丁烯共聚物中丁烯含量在大于 15 重量%到小于或等于 40 重量%之间,优选丁烯含量在大于 20 重量%到小于或等于 40 重量%之间,最优选为大于 20 重量%到小于或等于 30 重量%之间。在本发明的又一个方面,所述聚乙烯弹性体的熔点在 90 度以下。在本发明的又一个方面,所述聚乙烯弹性体具有小于 1 至 50 克/10 分钟(例如 1 至 10 克/10 分钟)的熔融指数(根据 ASTM D1238 测量)以及在 0.86 到 0.900g/cm³ 的范围的密度。

[0017] 本发明复合薄膜材料中复合功能层采用的聚乙烯弹性体优选熔点低于 90 摄氏度, α -烯烃共聚单体的含量在 15% 重量以上,以及小于或等于 40% 重量,更优选的, α -烯烃共聚单体的含量在 20% 重量以上,以及小于或等于 40% 重量的聚乙烯弹性体,最优选的, α -烯烃共聚单体的含量在 20% 重量以上,以及小于或等于 30% 重量。例如,在本发明的一个方面,所述熔点低于 90 摄氏度的聚乙烯弹性体为乙烯与丁烯共聚物、乙烯与己烯共聚物或乙烯与辛烯共聚物,其中乙烯和 α -烯烃的共聚物中乙烯与辛烯共聚物中辛烯含量在大于 20 重量%到小于或等于 40 重量%之间,优选为大于 20 重量%到小于或等于 30 重量%之间,乙烯与己烯共聚物中己烯含量在大于 15 重量%到小于或等于 40 重量%之间,优选为大于 20 重量%到小于或等于 30 重量%之间,或乙烯与丁烯共聚物中丁烯含量在大于 15 重量%到小于或等于 40 重量%之间,优选丁烯含量在大于 20 重量%到小于或等于 40 重量%之间,最优选为大于 20 重量%到小于或等于 30 重量%之间。本发明复合薄膜材料中复合功能层采用的聚乙烯弹性体的密度一般低于 0.90g/cm³。一般来说,聚乙烯弹性体的熔点和密度成反比,密度越低,则其 α -烯烃共聚单体的含量越高。

[0018] 市场上常见的聚乙烯弹性体有:美国陶氏化学的 ENGAGE(注册商标),如 EG8200, EG8150 ;EG8770 ;埃克森美孚公司的 EXACT(注册商标),如 0201,0203 等;日本三井化学的 Tafmer(注册商标)如:A-4085, P-0480。

[0019] 高压低密度聚乙烯(LDPE)是均聚聚合物,并具有在 0.912g/cm³到 0.94g/cm³(例如 0.915g/cm³到 0.928g/cm³)的范围的密度以及 0.2 至 50 克/10 分钟(例如 1 至 10 克/10 分钟)的熔融指数(根据 ASTM D1238 测量)。LDPE 在高压过程中使用自由基引发剂生产,因此被称为高压聚乙烯。

[0020] LDPE 的生产分为管式法和釜式法自由基聚合,本发明中的 LDPE 优选为釜式法。另外优选的,本发明中的 LDPE 根据 ASTM D-1238 (230 度,2.16 千克)测试,融熔指数(MI)为 0.3-20g/10 分钟,优选为 1-10g/10 分钟。

[0021] 本发明使用的带有极性基团的乙烯聚合物包括乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA),乙烯-丙烯酸共聚物(EAA),乙烯-甲基丙烯酸共聚物(EMAA),离子型极性乙烯聚合物和马来酸酐-乙烯的结枝聚合物等。

[0022] 与聚乙烯相比,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)由于在分子链中引入了醋酸乙烯单体,从而降低了高结晶度。EVA 中醋酸乙烯(VA)含量在约 5%~40 重量%。市场上常见的 EVA 有台湾台塑(TAISOX®) 7350F, 7130F, 7140F 等,日本 NUC 公司的 8450 等,以及美

国杜邦的(ELVAX®) 3130, 3190 等。

[0023] 乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、乙烯-甲基丙烯酸共聚物(EMAA), 乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)等极性乙烯共聚物的性能和EVA有很多相似之处。常见的EAA有美国陶氏化学的Primacore(注册商标), 如:1410, 3003, 3002等。常见的EMAA有美国杜邦公司的NUCREL(注册商标), 如3990, 0910等。常见的EEA有美国陶氏化学的Amplify(注册商标)101, 103等。

[0024] 离子型极性乙烯聚合物是把EAA等树脂中酸键上的氢离子用锌, 钠离子取代后形成的一类乙烯聚合物。锌, 钠离子在常温下可形成分子间的交联, 因此, 大大提高了聚合物的物理性能。市场上常见的离子型聚合物有杜邦的Surllyn(注册商标), 如1650, 1610等。

[0025] 马来酸酐-乙烯的结枝聚合物是带有马来酸酐单体的乙烯聚合物。马来酸酐-乙烯的结枝聚合物可以通过对乙烯共聚物(例如聚乙烯)用本领域已知的作为相容剂(compatible)的马来酸酐处理来制备。聚乙烯接枝马来酸酐的方法很多, 主要有溶液法、熔融法、辐射法和固相等, 最常用的方法是熔融法, 即反应挤出法。市场上常见的马来酸酐聚合物有杜邦的Bynel(注册商标), 如30E753, 41E687等和日本三井公司的Admer(注册商标)如AT1809, NF559等。

[0026] 在本发明的一个方面, 本发明复合薄膜材料中的功能层的熔体强度在0.8CN到6.0CN之间, 优选在1.2CN到4.0CN之间。

[0027] 在本发明的另一个方面, 本发明复合薄膜材料中的功能层材料根据ASTMD-1238(230度, 2.16千克)测试, 熔融指数(MI)为4-40g/10分钟, 优选为6-20g/10分钟。

[0028] 在本发明的一个方面, 本发明复合薄膜材料中的功能层材料中可以母料形式加入约0.01%-5%的添加剂。一些常用添加剂有抗粘连剂, 爽滑剂, 抗静电剂, 成核剂等。

[0029] 功能层材料的熔点(也称为熔融温度)可根据差示扫描量热法(DSC)进行测量。其中一种常见方式是在Perkin Elmer System 7 Thermal Analysis System上进行。其测试方法为:1)把所测试样品加热到180度, 然后恒温5分钟;2)把样品以10度/分钟的速度冷却到20度;3)以10度/分钟的速度把样品加热到180度。第三步的吸热曲线即为熔融温度曲线。其上的峰值即为熔点或熔融温度。

[0030] DSC面积或峰面积是指DSC曲线图中DSC曲线和基线之间的面积。在本发明中, “A摄氏度至B摄氏度之间的(峰)面积”是指DSC曲线上A摄氏度至B摄氏度范围内DSC曲线和基线之间的面积。DSC面积的计算是本领域公知的。例如, 使用求积仪或面积计(planimeter)。通常, 测量仪器系统具有面积计算软件和方法, 能够自动计算和提供DSC曲线总面积和指定温度区间的面积。

[0031] 功能层材料的熔体强度可以用测试仪测量。其中一种常用的测试仪为德国Göettfert公司生产的Rheotens71.97。测试所用的毛细管挤出机为Göettfert Rheotester2000, 其机头长度30mm为直径为2mm, 挤出机螺筒长为300mm, 直径为12mm。测试原料加入挤出机螺筒中在190度C溶化10分钟后以活塞在0.265毫米/秒的速度下挤出样条, 挤出的熔体样条进入位于机头料样出口100毫米以下的Rheotens71.97的拉伸轮中, 然后以2.4mm/s²的加速度拉伸, 样条在拉断前所记录的最大力即为熔体强度。

[0032] 在本发明的复合薄膜材料中的复合功能层需要进行表面处理提高其表面张力, 处理后功能层表面张力在36达因/厘米致50达因/厘米之间。在本发明的一个方面, 处理

后功能层的表面张力为约 36 达因 / 厘米至小于 38 达因 / 厘米, 或为约 38 达因 / 厘米至 50 达因 / 厘米。本发明的复合薄膜材料由此获得出乎意料的和纸张很好的热复合特性, 以及适合挤出涂布的加工性能。常见的表面处理有电晕处理, 火焰处理或等离子处理。

[0033] 本发明复合薄膜材料中基底层的厚度一般在约 6-50 微米之间, 优选为约 10-30 微米。在本发明的一个方面, 本发明复合薄膜材料中功能层的厚度在约 4-20 微米之间, 优选为约 6-15 微米。

[0034] 在本发明的一个方面, 复合薄膜材料中的功能层为乙烯和 α -烯烃的共聚物与带有极性基团的乙烯聚合物的共挤出结构。该共挤出结构中分别形成乙烯 α -烯烃共聚物层和极性基团乙烯共聚物层, 其中所述乙烯 α -烯烃共聚物层和基底层贴合, 所述极性基团乙烯共聚物层位于复合薄膜材料的外表面。在本发明的其中一个方面, 所述极性基团乙烯共聚物层的厚度占功能层总厚度的 25-60%。例如, 所述极性基团乙烯共聚物层的厚度为 2-5 微米。在本发明的其中又一个方面, 本发明复合薄膜材料中的功能层为乙烯 α -烯烃共聚物层和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物层的共挤出结构。在本发明的其中又一个方面, 本发明复合薄膜材料中的功能层为乙烯 α -烯烃共聚物层和马来酸酐和乙烯的结枝聚合物层的共挤出结构。

[0035] 本发明还提供了制备上述复合薄膜材料的方法, 其生产工艺主要包括以下步骤: 基材放卷 -- 基材表面电晕处理 -- 基材表面涂胶并干燥(任选步骤) -- 挤出功能层材料并涂覆于基材表面 -- 功能层与基材复合 -- 对功能层进行表面处理提高其表面张力 -- 收卷 -- 分切。在本发明的复合薄膜材料中的复合功能层需要进行表面处理提高其表面张力, 处理后功能层表面张力在约 36 达因 / 厘米至 50 达因 / 厘米之间。在本发明的一个方面, 处理后功能层的表面张力为约 36 达因 / 厘米至小于 38 达因 / 厘米, 或为约 38 达因 / 厘米至 50 达因 / 厘米。常见的表面处理有电晕处理, 火焰处理或等离子处理。

[0036] 具体的, 本发明复合薄膜材料可以通过挤出涂布生产工艺进行生产, 具体过程如下:

[0037] 1. 把 BOPP, BOPET, BOPA 等基材装上挤出涂布机的放卷装置;

[0038] 2. 对基材和功能层接触的一面进行表面处理, 如电晕处理, 以提高其表面张力;

[0039] 3. 基材表面涂上一层底涂胶, 然后再通过一个干燥烘箱烘干底胶中的溶剂。某些特殊的 BOPP 等基材表面已使用了特殊材料, 可不需要这个打底胶的步骤;

[0040] 4. 功能层材料通过挤出机和一个 T 型模头涂覆于基材表面, 然后在复合压力辊的作用下和基材复合于一体, 形成预涂膜。通过 T 型模头挤出的功能层材料在和基材复合以前, 通过臭氧气体的处理;

[0041] 5. 离开复合辊处的预涂膜功能层表面进行表面处理, 如电晕处理, 以提高其表面张力到约 36 达因 / 厘米 - 50 达因 / 厘米, 例如约 36 达因 / 厘米至小于 38 达因 / 厘米, 或约 38 达因 / 厘米至 50 达因 / 厘米;

[0042] 6. 收卷并分切成一定宽度。

[0043] 本发明复合薄膜材料的功能层材料和纸张不但有很好的贴合性能, 而且该功能层材料有很好的挤出涂布性能。衡量挤出涂布性能的一个重要指标就是缩颈, 即材料从 T 型模头挤出后到复合辊这一段距离产生的收缩。缩颈过大, 会造成复合材料边部变厚, 无法正常收卷。

[0044] 本发明复合薄膜材料可用于和各种材料包括纸(或称为纸张)加热复合。纸张可为空白纸张(非印刷或未印刷纸张)或已印刷的纸张。该薄膜也可用于和其它塑料薄膜和镀铝薄膜热贴复合。该薄膜也可用于金属,陶瓷,木材,玻璃等材料表面的热贴复合。

[0045] 本发明提供了一种覆膜纸张,其包括上述本发明的复合薄膜材料和纸,其中复合薄膜材料包括基层和复合功能层,所述功能层与纸复合。即形成顺次含有上述复合薄膜材料的基层、复合功能层和纸张的结构。所述纸可以选自铜版纸,胶版纸、商标纸、牛皮纸、瓦楞纸、纸袋纸、玻璃纸、白卡纸和特种纸。在本发明的上述覆膜纸张中,纸可以为空白纸张(非印刷或未印刷纸张)或印刷的纸张。印刷的纸张是通过将文字、图画、照片等原稿经制版、施墨、加压等工序,使油墨转移到纸张表面上。在本发明的覆膜纸张中,当纸为印刷的纸张时,复合薄膜材料的功能层可以和纸张印刷油墨的表面贴合。

[0046] 本发明还提供了一种上述复合薄膜材料在用于和纸等材料加热复合制备覆膜纸张的用途。

具体实施方式

[0047] 本发明与其优选的具体实施方式结合起来阐述时,以上的描述与下列实施例是用来阐明而不是限制本发明的范围。

[0048] 以下实施例中所用材料信息如表一:

[0049] 表一:功能层原料

[0050]

材料	熔指 g/10min (190度, 2.16 千克)	密度 g/cm ³	DSC 测试 熔点(度)	材料成分
EVA 182 L	18	0.935	85	EVA (18wt% VA)
LDPE IC7A	7	0.920	110	LDPE 高压聚乙烯,釜式法
马来酸酐接枝 聚合物材料	3.5	0.88	72	0.2% 马来酸酐与 LLDPE 的接枝聚合物
聚乙烯弹性体 材料 A	18	0.88	69	乙烯辛烯共聚物,其中辛烯 单体占 23-25 重量%
聚乙烯弹性体 材料 B	7	0.902	98	乙烯辛烯共聚物,其中辛烯 单体占约 18 重量%
聚乙烯弹性体 材料 C	18	0.885	66	乙烯己烯共聚物,其中己烯 单体占 25-28 重量%
聚乙烯弹性体 材料 D	5.0	0.87	52	乙烯己烯共聚物,其中己烯 单体占 33-35 重量%

[0051] 实施例 1:

[0052] 在通用 2 米宽挤出涂布生产线上生产 BOPP 预涂膜,其结构为:BOPP(15 微米)/功能层(8 微米)。功能层材料为 80% 聚乙烯弹性体材料 A+20%LDPEIC7A。

[0053] 据 DSC 测试,此功能层的 DSC 曲线上有两个熔融峰,其熔点分别为 70 摄氏度和 102 摄氏度。另外,在 DCS 曲线上,40 度 -90 度之间的峰面积占整个 DCS 曲线面积约为 50%。

[0054] 据上述熔体强度测试,功能层的熔体强度为 1.3CN。

[0055] 加工工艺如下:

[0056] 1. 把 BOPP 装上挤出涂布机的放卷装置,

[0057] 2. BOPP 表面进行电晕处理,以提高其表面张力至 40 达因 / 厘米,

[0058] 3. BOPP 表面涂上一层底涂胶然后再通过一个干燥烘箱烘干底胶中的溶剂,

[0059] 4. 功能层材料通过挤出机和一个 T 型模头涂覆于基材表面,然后在复合压力辊的作用下和基材复合于一体,形成预涂膜。通过 T 型模头挤出的功能层材料在和基材复合以前,通过臭氧气体的处理。挤出机送料段温度设定为 180 摄氏度,塑化和熔融段位 290 摄氏度。机头温度为 300 摄氏度,

[0060] 5. 离开复合辊处的预涂膜功能层表面进行电晕处理,以提高其表面张力至 36 达因 / 厘米以上,

[0061] 6. 以 150 米 / 分钟收卷并分切成 2 米的宽度。

[0062] 使用以上功能层配方和工艺,生产非常顺利,功能层材料从 T 型模头挤出后到复合辊约收缩 20 厘米(缩颈)。

[0063] 实施例 2:

[0064] 在通用 2 米宽挤出涂布生产线上生产 BOPP 预涂膜,其结构为 :BOPP (15 微米)/ 功能层(8 微米)。功能层材料为双层共挤出结构,接触 BOPP 面的层的材料为 :70% 聚乙烯弹性体材料 A+30%LDPE IC7A 厚度为 5 微米 ;功能层外表面的层的材料为 EVA182L, 厚度为 3 微米。

[0065] 据 DSC 测试,此功能层的 DSC 曲线上有两个熔融峰,其熔点分别为 82 摄氏度和 103 摄氏度。另外,在 DCS 曲线上,40 度 -90 度之间的峰面积占整个 DCS 曲线面积约为 60%。

[0066] 据上述熔体强度测试,功能层的熔体强度为 1.0CN。

[0067] 加工工艺如下:

[0068] 1. 把 BOPP 装上挤出涂布机的放卷装置,

[0069] 2. BOPP 表面进行电晕处理,以提高其表面张力至 40 达因 / 厘米,

[0070] 3. BOPP 表面涂上一层底涂胶然后再通过一个干燥烘箱烘干底胶中的溶剂,

[0071] 4. 功能层材料通过挤出机和一个 T 型模头涂覆于基材表面,然后在复合压力辊的作用下和基材复合于一体,形成预涂膜。通过 T 型模头挤出的功能层材料在和基材复合以前,通过臭氧气体的处理。聚乙烯弹性体挤出机送料段温度设定为 180 摄氏度,塑化和熔融段位 290 摄氏度。EVA 挤出机送料段温度设定为 160 摄氏度,塑化和熔融段位 180 摄氏度,机头温度为 280 摄氏度,

[0072] 5. 离开复合辊处的预涂膜功能层表面进行电晕处理,以提高其表面张力至 36 达因 / 厘米以上,

[0073] 6. 以 150 米 / 分钟收卷并分切成 2 米的宽度。

[0074] 使用以上功能层配方和工艺,生产非常顺利,功能层材料从 T 型模头挤出后到复合辊约收缩 23 厘米(缩颈)。

[0075] 实施例 3:

[0076] 在通用 2 米宽挤出涂布生产线上生产 BOPP 预涂膜,其结构为 :BOPP (15 微米)/ 功能层(8 微米)。功能层材料为双层共挤出结构,接触 BOPP 面的层的材料为 LDPE IC7A 厚度为 2 微米 ;功能层外表面的层的材料为聚乙烯弹性体材料 A, 厚度为 6 微米。

[0077] 据 DSC 测试,此功能层的 DSC 曲线上有两个熔融峰,其熔点分别为 73 摄氏度和 103 摄氏度。另外,在 DCS 曲线上,40 度 -90 度之间的峰面积占整个 DCS 曲线面积约为 45%。

[0078] 据上述熔体强度测试,功能层的熔体强度为 1.5CN。

[0079] 加工工艺如下 :

[0080] 1. 把 BOPP 装上挤出涂布机的放卷装置,

[0081] 2.BOPP 表面进行电晕处理,以提高其表面张力至 40 达因 / 厘米,

[0082] 3. BOPP 表面涂上一层底涂胶然后再通过一个干燥烘箱烘干底胶中的溶剂,

[0083] 4. 功能层材料通过挤出机和一个 T 型模头涂覆于基材表面,然后在复合压力辊的作用下和基材复合于一体,形成预涂膜。通过 T 型模头挤出的功能层材料在和基材复合以前,通过臭氧气体的处理。聚乙烯弹性体 A 挤出机送料段温度设定为 160 摄氏度,塑化和熔融段位 300 摄氏度。LDPE IC7A 挤出机送料段温度设定为 180 摄氏度,塑化和熔融段位 300 摄氏度机头温度为 310 摄氏度,

[0084] 5. 离开复合辊处的预涂膜功能层表面进行电晕处理,以提高其表面张力至 36 达因 / 厘米以上,

[0085] 6. 以 150 米 / 分钟收卷并分切成 2 米的宽度。

[0086] 使用以上功能层配方和工艺,生产非常顺利,功能层材料从 T 型模头挤出后到复合辊约收缩 17 厘米(缩颈)。

[0087] 实施例 4 :

[0088] 在通用 2 米宽挤出涂布生产线上生产 BOPP 预涂膜,其结构为 :BOPP (15 微米)/ 功能层(8 微米)。功能层材料为 100% 聚乙烯弹性体材料 A, 厚度为 8 微米。

[0089] 据 DSC 测试,此功能层的 DSC 曲线上有一个熔融峰,其熔点为 76 摄氏度。另外,在 DCS 曲线上,40 度 -90 度之间的峰面积占整个 DCS 曲线面积约为 85%。

[0090] 据上述熔体强度测试,功能层的熔体强度为 0.1CN。

[0091] 加工工艺如下 :

[0092] 1. 把 BOPP 装上挤出涂布机的放卷装置,

[0093] 2. BOPP 表面进行电晕处理,以提高其表面张力至 40 达因 / 厘米,

[0094] 3. BOPP 表面涂上一层底涂胶然后再通过一个干燥烘箱烘干底胶中的溶剂,

[0095] 4. 功能层材料通过挤出机和一个 T 型模头涂覆于基材表面,然后在复合压力辊的作用下和基材复合于一体,形成预涂膜。通过 T 型模头挤出的功能层材料在和基材复合以前,通过臭氧气体的处理。挤出机送料段温度设定为 160 摄氏度,塑化和熔融段位 290 摄氏度。机头温度为 310 摄氏度,

[0096] 5. 离开复合辊处的预涂膜功能层表面进行电晕处理,以提高其表面张力至 36 达因 / 厘米以上,

[0097] 6. 以 150 米 / 分钟收卷并分切成 2 米的宽度。

[0098] 使用以上功能层配方和工艺,功能层材料从 T 型模头挤出后到复合辊约收缩大于 50 厘米(缩颈),即使切边后,收卷时还有边部过厚造成的暴筋,造成过多的切边消耗和一定

的操作困难。

[0099] 实施例 5：

[0100] 在通用 2 米宽挤出涂布生产线上生产 BOPP 预涂膜，其结构为：BOPP (15 微米)/ 功能层 (8 微米)。功能层材料为双层共挤出结构，接触 BOPP 面的层的材料为：70% 聚乙烯弹性体材料 C+30%LDPE IC7A 厚度为 5 微米；功能层外表面的层的材料为前述马来酸酐接枝聚合物材料，厚度为 3 微米。

[0101] 据 DSC 测试，此功能层的 DSC 曲线上有两个熔融峰，其熔点分别为 70 摄氏度和 103 摄氏度。另外，在 DCS 曲线上，40 度 -90 度之间的峰面积占整个 DCS 曲线面积约为 65%。

[0102] 据上述熔体强度测试，功能层的熔体强度为 1.0CN。

[0103] 加工工艺如下：

[0104] 1. 把 BOPP 装上挤出涂布机的放卷装置，

[0105] 2. BOPP 表面进行电晕处理，以提高其表面张力至 40 达因 / 厘米，

[0106] 3. BOPP 表面涂上一层底涂胶然后再通过一个干燥烘箱烘干底胶中的溶剂，

[0107] 4. 功能层材料通过挤出机和一个 T 型模头涂覆于基材表面，然后在复合压力辊的作用下和基材复合于一体，形成预涂膜。通过 T 型模头挤出的功能层材料在和基材复合以前，通过臭氧气体的处理。挤出机送料段温度设定为 180 摄氏度，塑化和熔融段位 290 摄氏度。机头温度为 300 摄氏度，

[0108] 5. 离开复合辊处的预涂膜功能层表面进行电晕处理，以提高其表面张力至 38 达因 / 厘米以上，

[0109] 6. 以 150 米 / 分钟收卷并分切成 2 米的宽度。

[0110] 使用以上功能层配方和工艺，生产非常顺利，功能层材料从 T 型模头挤出后到复合辊约收缩 22 厘米 (缩颈)。

[0111] 实施例 6：

[0112] 在通用 2 米宽挤出涂布生产线上生产 BOPP 预涂膜，其结构为：BOPP (15 微米)/ 功能层 (8 微米)。功能层材料为 80% 聚乙烯弹性体材料 D+20%LDPE IC7A。

[0113] 据 DSC 测试，此功能层的 DSC 曲线上有两个熔融峰，其熔点分别为 55 摄氏度和 102 摄氏度。另外，在 DCS 曲线上，40 度 -90 度之间的峰面积占整个 DCS 曲线面积约为 75%。

[0114] 据上述熔体强度测试，功能层的熔体强度为 1.8CN。

[0115] 加工工艺如下：

[0116] 1. 把 BOPP 装上挤出涂布机的放卷装置，

[0117] 2. BOPP 表面进行电晕处理，以提高其表面张力至 40 达因 / 厘米，

[0118] 3. BOPP 表面涂上一层底涂胶然后再通过一个干燥烘箱烘干底胶中的溶剂，

[0119] 4. 功能层材料通过挤出机和一个 T 型模头涂覆于基材表面，然后在复合压力辊的作用下和基材复合于一体，形成预涂膜。通过 T 型模头挤出的功能层材料在和基材复合以前，通过臭氧气体的处理。挤出机送料段温度设定为 180 摄氏度，塑化和熔融段位 290 摄氏度。机头温度为 300 摄氏度，

[0120] 5. 离开复合辊处的预涂膜功能层表面进行电晕处理，以提高其表面张力至 36 达因 / 厘米以上，

[0121] 6. 以 150 米 / 分钟收卷并分切成 2 米的宽度。

[0122] 使用以上功能层配方和工艺,生产非常顺利,功能层材料从 T 型模头挤出后到复合辊约收缩 18 厘米(缩颈)。

[0123] 对比例 1 :

[0124] 对比例为目前预涂膜传统的结构和工艺。

[0125] 在通用挤出涂布生产线上生产 BOPP 预涂膜,其结构为 :BOPP (15 微米) / 功能层 (8 微米)。功能层材料为 EVA182L。

[0126] 据 DSC 测试,此 EVA 功能层 DCS 曲线有一个熔融峰,其熔点为 86 摄氏度。另外,在 DCS 曲线上,40 度 -90 度之间熔融峰面积占整个熔融峰的面积约为 85%。

[0127] 据上述熔体强度测试,功能层的熔体强度为 0.5CN。

[0128] 加工工艺如下 :

[0129] 1. 把 BOPP 装上挤出涂布机的放卷装置,

[0130] 2. BOPP 表面进行电晕处理,以提高其表面张力至 40 达因 / 厘米,

[0131] 3. BOPP 表面涂上一层底涂胶然后再通过一个干燥烘箱烘干底胶中的溶剂,

[0132] 4. 功能层材料通过挤出机和一个 T 型模头涂覆于基材表面,然后在复合压力辊的作用下和基材复合于一体,形成预涂膜。通过 T 型模头挤出的功能层材料在和基材复合以前,通过臭氧气体的处理。挤出机送料段温度设定为 160 摄氏度,塑化和熔融段位 180 摄氏度。机头温度为 220 摄氏度,

[0133] 5. 离开复合辊处的预涂膜功能层表面进行电晕处理,以提高其表面张力至 38 达因 / 厘米以上,

[0134] 6. 以 150 米 / 分钟收卷并分切成 2 米的宽度。

[0135] 使用以上功能层配方和工艺,生产非常顺利,功能层材料从 T 型模头挤出后到复合辊约收缩 28 厘米(缩颈)。

[0136] 对比例 2 :

[0137] 在通用挤出涂布生产线上生产 BOPP 预涂膜,其结构为 :BOPP (15 微米) / 功能层 (8 微米)。功能层材料为 80%LDPEIC7A+20% 聚乙烯弹性体材料 A。

[0138] 据 DSC 测试,此功能层的 DSC 曲线上有两个熔融峰,其熔点分别为 82 和 106 摄氏度。另外,在 DCS 曲线上,40 度 -90 度之间的峰面积占整个 DCS 曲线面积约为 20%。

[0139] 据上述熔体强度测试,功能层的熔体强度为 6CN。

[0140] 加工工艺如下 :

[0141] 1. 把 BOPP 装上挤出涂布机的放卷装置,

[0142] 2. BOPP 表面进行电晕处理,以提高其表面张力至 40 达因 / 厘米,

[0143] 3. BOPP 表面涂上一层底涂胶然后再通过一个干燥烘箱烘干底胶中的溶剂,

[0144] 4. 功能层材料通过挤出机和一个 T 型模头涂覆于基材表面,然后在复合压力辊的作用下和基材复合于一体,形成预涂膜。通过 T 型模头挤出的功能层材料在和基材复合以前,通过臭氧气体的处理。挤出机送料段温度设定为 180 摄氏度,塑化和熔融段位 280 摄氏度。机头温度为 320 摄氏度,

[0145] 5. 离开复合辊处的预涂膜功能层表面进行电晕处理,以提高其表面张力至 38 达因 / 厘米以上,

[0146] 6. 以 150 米 / 分钟收卷并分切成 2 米的宽度。

[0147] 使用以上功能层配方和工艺,生产非常顺利,功能层材料从 T 型模头挤出后到复合辊约收缩 8 厘米(缩颈)。

[0148] 对比例 3:

[0149] 在通用挤出涂布生产线上生产 BOPP 预涂膜,其结构为 :BOPP (15 微米) / 功能层 (8 微米)。功能层材料为 80% 聚乙烯弹性体材料 B+20%LDPEIC7A。

[0150] 据 DSC 测试,此功能层的 DSC 曲线上有一个熔融峰,其熔点为 102 摄氏度,在 90 度以下没有熔融峰。另外,在 DCS 曲线上,40 度 -90 度之间的峰面积占整个 DCS 曲线面积约为 40%。

[0151] 据上述熔体强度测试,功能层的熔体强度为 3.1CN。

[0152] 加工工艺如下:

[0153] 1. 把 BOPP 装上挤出涂布机的放卷装置,

[0154] 2. BOPP 表面进行电晕处理,以提高其表面张力至 40 达因 / 厘米,

[0155] 3. BOPP 表面涂上一层底涂胶然后再通过一个干燥烘箱烘干底胶中的溶剂,

[0156] 4. 功能层材料通过挤出机和一个 T 型模头涂覆于基材表面,然后在复合压力辊的作用下和基材复合于一体,形成预涂膜。通过 T 型模头挤出的功能层材料在和基材复合以前,通过臭氧气体的处理。挤出机送料段温度设定为 180 摄氏度,塑化和熔融段位 290 摄氏度。机头温度为 300 摄氏度,

[0157] 5. 离开复合辊处的预涂膜功能层表面进行电晕处理,以提高其表面张力至 38 达因 / 厘米以上,

[0158] 6. 以 150 米 / 分钟收卷并分切成 2 米的宽度。

[0159] 使用以上功能层配方和工艺,生产非常顺利,功能层材料从 T 型模头挤出后到复合辊约收缩 13 厘米(缩颈)。

[0160] 把本发明的 BOPP 预涂膜和纸张进行热帖复合,制备得到覆膜纸张。本发明的 BOPP 预涂膜和对比薄膜和纸张热贴的复合强度以及其它性能测试结果见表二。

[0161] 表二:性能对比

	贴合牢度 N/15mm (生产出 24 小时后测试)		
	85 度	90 度	95 度
测试方法	热贴合压力: 0.25 N/mm ² ; 热贴合时间: 0.5 秒; 热贴合纸张: 铜版纸		
实施例-1	1.0	2.86	4.2
实施例-2	1.2	2.92	4.5
实施例-3	1.3	2.88	4.8
实施例-4	1.4	2.9	4.95
实施例-5	1.3	3.2	5.0
实施例-6	1.7	3.32	4.43
对比例 1	1.2	3.01	4.3
对比例 2	0.2	0.6	0.8
对比例 3	0.5	0.8	1.5

[0163] 可见,和现有技术相比,本发明预涂薄膜功能层材料与纸张等材料的优良热复合性能,和纸张的贴合牢度与功能层只含有 EVA 的对比膜 1 相当,因此,可以替代传统的 EVA 功能层材料。而且,本发明预涂薄膜功能层材料也有很好的挤出涂布性能,可以满足日常生产加工的要求。另外,从结果可以看出,在功能层中采用马来酸酐接枝聚合物材料得到的预涂薄膜(实施例 5)具有非常好的和纸张的贴合牢度和很好的挤出涂布性能。对比膜 2 具有良好的挤出涂布性能,但是,其 DSC 曲线中,40-90 度之间的峰面积过小(低于 25%),和纸张的贴合性能不佳,无法满足市场的需求。

[0164] 对比膜 3 也有很好的挤出涂布性能,但是,其 DSC 峰中没有熔点低于 90 度的熔融峰,和纸张的贴合性能不佳,无法满足市场的需求。

[0165] 实施例 7

[0166] 上述实施例 1-6 的薄膜的功能层配方不变,其它工艺步骤和条件也不变,只是在加工工艺步骤 5 把表面张力提高到 36 达因 / 厘米,制备得到实施例 1'、实施例 2',实施例 3',实施例 4',实施例 5'和实施例 6' 的 BOPP 预涂膜。将上述实施例 1' - 实施例 6' 的 BOPP 预涂膜和纸张进行热帖复合,制备得到覆膜纸张,进行纸张热贴的复合强度以及其它性能测试结果见表三。

[0167] 表三:性能对比

	贴合牢度 N/15mm (生产出 24 小时后测试)		
	85 度	90 度	95 度
测试方法	热贴合压力: 0.25 N/mm ² ; 热贴合时间: 0.5 秒; 热贴合纸张: 铜版纸		
[0168] 实施例-1'	0.9	2.56	4.12
实施例-2'	1.12	2.72	4.38
实施例-3'	1.23	2.68	4.68
实施例-4'	1.39	2.79	4.65
实施例-5'	1.23	3.12	5.02
实施例-6'	1.67	3.12	4.33

[0169] 可见,和现有技术相比,本发明预涂薄膜功能层材料与纸张等材料的优良热复合性能,和纸张的贴合牢度与功能层只含有 EVA 的对比膜 1 相当,因此,可以替代传统的 EVA 功能层材料。而且,本发明预涂薄膜功能层材料也有很好的挤出涂布性能,可以满足日常生产加工的要求。另外,从结果可以看出,在功能层中采用马来酸酐接枝聚合物材料得到的预涂薄膜(实施例 5')具有非常好的和纸张的贴合牢度和很好的挤出涂布性能。

[0170] 除非另外指出,本发明的实践将使用有机化学、聚合物化学等的常规技术,显然除在上述说明和实施例中所特别描述之外,还可以别的方式实现本发明。其它在本发明范围内的方面与改进将对本发明所属领域的技术人员显而易见。根据本发明的教导,许多改变和变化是可行的,因此其在本发明的范围之内。

[0171] 如无特别表示,本文中出现的温度的单位“度”是指摄氏度,即℃。