

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08J 7/04
C08L 67/02

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95104690. X

[45]授权公告日 2001 年 2 月 21 日

[11]授权公告号 CN 1062279C

[22]申请日 1995.4.19 [24]颁证日 2000.11.11
[21]申请号 95104690. X
[30]优先权
[32]1994.4.20 [33]GB [31]9407803.7
[73]专利权人 美国杜邦泰津胶片合伙人有限公司
地址 美国特拉华州
[72]发明人 W·J·布伦南 N·S·布拉布斯
M·莱特
审查员 李茂家

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张元忠 田舍人

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚合物薄膜
[57]摘要

本发明涉及具有聚酯材料底基层和抗静电层的聚合物薄膜,所述抗静电层含有 聚酯/聚烯化氧共聚物和盐,共聚物/盐的重量比在 0.1—100/1 范围内。该共聚物最好是聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚氧化乙烯嵌段共聚物,而盐优选碱金属盐。该薄膜即使在低相对湿度下仍呈现低表面电阻率。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 聚合物薄膜, 包括在其至少一个表面具有抗静电层的聚
酯材料的底基层, 所述抗静电层包括聚酯/聚烯化氧共聚物和
5 盐, 共聚物/盐的重量比在 0.1-100/1 范围内。

2. 按照权利要求 1 的聚合物薄膜, 其中聚酯/聚烯化氧共
聚物与盐的重量比在 1-50:1 范围内。

3. 按照权利要求 1 或 2 的聚合物薄膜, 其中所述盐包括碱
金属盐。

10 4. 按照权利要求 3 的聚合物薄膜, 其中所述碱金属盐包括
锂阳离子。

5. 按照权利要求 1 或 2 的聚合物薄膜, 其中所述盐包括磺
酸根阴离子。

15 6. 按照权利要求 1 或 2 的聚合物薄膜, 其中所述盐的分子
量小于 600。

7. 按照权利要求 1 或 2 的聚合物薄膜, 其中共聚物的聚烯
化氧单体成分即烯化氧与盐的摩尔比在 0.2-250:1 范围内。

8. 按照权利要求 1 或 2 的聚合物薄膜, 其中所述聚酯/聚
烯化氧共聚物和底基层的聚酯中含有相同的聚酯重复单元。

20 9. 按照权利要求 1 或 2 的聚合物薄膜, 其中所述共聚物的
聚烯化氧成分包括聚氧化乙烯。

10. 制备聚合物薄膜的方法, 包括形成聚酯材料的底基层,
在其至少一个表面涂布抗静电层, 所述抗静电层包括聚酯/聚
烯化氧共聚物和盐, 共聚物/盐的重量比在 0.1-100/1 范围内。

说明书

聚合物薄膜

本发明涉及聚合物薄膜，尤其是具有抗静电涂层的聚酯薄膜。

聚合物例如聚酯的薄膜往往会在其表面聚集不利的静电荷是众所周知的。这种电荷的存在能产生许多问题，包括会将灰尘和其它污染物吸到薄膜表面上，在有机溶剂存在下会形成潜在的易爆性，难于通过薄膜输送和处理设备进给薄膜，粘连，即薄膜自身或与其它薄膜粘附，以及具有使随后涂覆的光敏涂层结雾的危险。人们已设法通过用多种抗静电涂布用组合物涂覆薄膜表面来改善聚酯薄膜的表面电导率，所述抗静电涂布用组合物包含例如离子型盐，阴离子、阳离子或非离子表面活性剂和导电聚合物。

令人遗憾的是，在先技术的抗静电涂布用组合物通常具有一个或多个缺点，尤其是，许多抗静电剂通过从空气中吸收水份来起作用，从而在低湿度时显示出不能接受的抗静电性能。因此需要在低湿度时具有改进的抗静电性能的涂覆的聚酯薄膜商品。在先技术的抗静电涂层还可表现出比较差的涂覆质量和/或对底层聚酯薄膜的较差的粘着性。

为获得有前途的经济的工艺，通常需要将任何涂覆的废膜再生或再循环。许多抗静电材料在聚酯薄膜制备过程中的再循环能导致产生不能接受的颜色。

我们现已制造出一种涂覆有抗静电层的聚酯薄膜，它能减轻或基本上克服至少一个上述的问题。

因此，本发明提供包括在其至少一个表面上具有抗静电层的聚酯材料的底基层的聚合物薄膜，所述抗静电层包括聚酯/聚烯化氧共聚

物和盐，共聚物/盐的重量比在0.1至100/1的范围内。

本发明还提供聚合物薄膜的制备方法：制成聚酯材料底基层，并在其至少一个表面上涂布抗静电层。所述抗静电层包括聚酯/聚烯化氧共聚物和盐，共聚物/盐的重量比在0.1至100/1的范围内。

宜用于制备按照本发明的聚合物薄膜的底基包括能形成自支撑性不透明、半透明或最好是透明的薄膜或片材。

“自支撑性薄膜或片材”是指在无底基存在时能独立存在的薄膜或片材。

本发明的聚合物薄膜的底基可由任何合成的成膜聚酯材料制成。适宜的热塑性合成材料包括可经一种或多种二元羧酸或其低级烷基(不超过6个碳原子)二酯(可选地用一元羧酸例如新戊酸)与一种或多种二元醇缩合获得的合成的线型聚酯；所述二元羧酸是例如对苯二甲酸，间苯二甲酸，邻苯二甲酸，2,5-、2,6-或2,7-萘二羧酸，琥珀酸，癸二酸，己二酸，壬二酸，4,4'-二苯基二羧酸，六氢对苯二甲酸或1,2-二对羧基苯氧基乙烷；所述二元醇尤其是脂族二元醇，例如乙二醇，1,3-丙二醇，1,4-丁二醇，新戊二醇和1,4-环己二甲醇。优选聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜或聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜。特别优选聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜，尤其是通过通常在70-125℃范围内的温度下在两个互相垂直的方向顺序拉伸、最好是通常于150-250℃温度范围内热定形例如按GB-A-838708中所述而被双轴取向的薄膜。

用于制备本发明的涂布薄膜的聚酯薄膜底基可以是未取向的，或单轴向取向的，但最好是通过在薄膜的平面在两个相互垂直的方向拉伸而双轴向取向的，以获得令人满意的机械和物理性能的组合。同时双轴向取向可以这样来实施：挤出热塑性聚合物管材，接着将其骤冷、再加热，然后用内气压使其膨胀以引起横向取向，并以能产生纵向

取向的速度拉出。顺序拉伸可以在拉幅过程中这样来进行：挤出平面挤出物形式的热塑性底基，随后将其先在一个方向上拉伸，然后在另一个相互垂直的方向上拉伸。通常优选先在纵向即通过薄膜拉伸机向前的方向上拉伸，然后在横向上拉伸。拉伸的聚酯底基膜可以且最好是通过在其玻璃化转变温度以上的温度在尺寸限制下热定形来进行尺寸稳定。

透明底基可以包含能改善薄膜的可处理性的小粒度的颗粒状填充剂。所述填充剂优选无机填充剂，可以选自广泛的填充剂材料，例如二氧化硅、氧化铝、陶土、玻璃和/或有机硅树脂。若用于透明底基层中，理想的是，填充剂的含量应少，一般不超过该底基重量的1%，优选低于0.5%，更优选低于0.2%。所述填充剂的平均粒度优选在0.1-10 μm 的范围内，更优选0.2-5 μm ，尤其是0.5-3 μm 。

在本发明的另一个实施方案中，底基是不透明的，优选透射光密度(Sakura光密度计，PDA65型，透射模式)在0.75-1.75范围内，更优选0.8-1.4，特别是0.85-1.2，尤其是0.9-1.1。该底基宜通过向其中掺入不透明剂最好是成隙剂(voiding agent)例如不相容的树脂填充剂和/或粒状无机填充剂使其成为不透明的。

所谓不相容的树脂是指在挤塑和二次加工该薄膜的过程中遇到的最高温下不熔融或与所述聚酯底基聚合物基本不互溶的树脂。这样的树脂包括聚酰胺和烯烃聚合物，尤其是分子中含不超过8个碳原子的 α -单烯烃的均聚物或共聚物。不相容的树脂填充剂的加入量宜在聚酯底基重量的0.5-50%范围内，优选1-25%，更优选5-10%。分散剂例如羧基化聚烯烃特别是羧基化聚乙烯可与所述不相容树脂、最好是烯烃聚合物一同被掺入聚酯底基中，以产生需要的特性。

适于产生不透明的底基的粒状无机填充剂包括常规无机颜料和填充剂，尤其是金属或准金属氧化物，例如氧化铝、二氧化硅和二氧化

钛，以及碱性金属盐例如钙和钡的碳酸盐和硫酸盐。

粒状无机填充剂可以具有成隙型和/或非成隙型。适宜的无机填充剂可以是均匀的，并基本仅由单一的填充剂材料或化合物例如二氧化钛或硫酸钡组成。或者，至少一部分填充剂可以是不均匀的，主要的填充剂材料与附加的改性成分结合。例如，主要的填充剂颗粒可以用表面改性剂例如颜料、肥皂、表面活性偶联剂或其它的改性剂处理，以增进或改变该填充剂与底基聚合物相容的程度。二氧化钛和硫酸钡是特别优选的无机填充剂。

制备具有令人满意的不透明度且最好是白色的底基需要将无机填充剂特别是硫酸钡细粉碎，其平均粒度为 $0.01-10\mu\text{m}$ 较为理想，填充剂的平均粒度优选在 $0.05-5\mu\text{m}$ 范围内，更优选 $0.1-3\mu\text{m}$ ，尤其是 $0.5-1\mu\text{m}$ 。

用于制备不透明底基的无机填充剂、具体来讲硫酸钡 的量，以底基聚酯的重量计，应不低于1%(重量)亦不高于30%(重量)较为理想。当无机填充剂的浓度约为底基聚酯重量的5%-25%、尤其是15%-20%时，能获得特别令人满意的不透明度。

底基的厚度宜在 $6-300\mu\text{m}$ 范围内，特别是 $50-250\mu\text{m}$ ，尤其是 $80-150\mu\text{m}$ 。

所述聚酯/聚烯化氧共聚物优选含有一个或多个聚酯重复单元和一个或多个聚烯化氧重复单元的接枝共聚物，或更优选嵌段共聚物。

所述聚酯重复单元包括任何一种或多种上述适于形成本发明聚合物薄膜的底基层的聚酯材料。优选的聚酯重复单元包括聚对甲苯二酸乙二醇酯、聚对甲苯二酸丁二醇酯、聚苯二甲酸乙二醇酯和/或其共聚物，和/或包含两种或两种以上其相应单体的共聚物。对苯二甲酸乙二醇酯是特别优选的聚酯重复单元尤其是聚对苯二甲酸乙二醇酯重复单元的单体成分。在本发明的优选实施方案中，至少一种存在于该

聚酯/聚烯化氧共聚物中的聚酯单体或重复单元、最好是其主要成分与至少一种存在于该底基层的聚酯中的聚酯单体或重复单元、最好是其主要成分相同。所述聚酯/聚烯化氧共聚物和底基聚酯两者的聚酯成分最好是基本上由单一聚酯单体单元、优选相同、更优选对苯二甲酸乙二醇酯构成。因此，所述聚酯/聚烯化氧共聚物和底基聚酯两者的聚酯成分最好基本由聚对苯二甲酸乙二醇酯构成。

存在于该聚酯/聚烯化氧共聚物中的聚酯重复单元的重均分子量优选大于1000，更优选在2000-40000范围内，尤其是5000-30000，特别是10000-20000。聚酯重复单元优选包含5个以上、更优选在10-200范围内、尤其是25-150、特别是50-100个单体单元。所谓单体单元是指例如存在于优选的聚对苯二甲酸乙二醇酯重复单元中的单一对苯二甲酸乙二醇酯单元。

聚烯化氧重复单元宜包括聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚氧三亚甲基、聚氧四亚甲基、聚氧化丁烯和/或其共聚物，和/或包含两种或多种其相应单体的共聚物。聚烯化氧重复单元优选包括聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和/或其共聚物。氧化乙烯是特别优选的聚烯化氧重复单元、特别是聚氧化乙烯重复单元的单体成分。聚烯化氧重复单元宜衍生自相应的二醇单体单元。

所述聚烯化氧重复单元的分子量优选大于250，更优选在300-10000范围内，特别是500-5000，尤其是1000-2000。聚烯化氧重复单元优选包括大于8个单体单元，更优选在10-330个单体单元范围内，特别是16-160个，尤其是30-65个。所谓单体单元是指单一的烯化氧单元，即衍生自单一的亚烷基二醇的单元。所述聚烯化氧重复单元宜通过聚合亚烷基二醇来制备。因此，例如将乙二醇聚合，生成聚氧亚甲基。

聚酯/聚烯化氧共聚物的重均分子量可在很宽的范围内变动，但

优选在25000-250000范围内，更优选50000-200000，尤其是70000-150000。

存在于该共聚物中的聚酯/聚烯化氧之重量比优选在1/0.5-10范围内，更优选1/1-5，尤其是1/2-3。存在于该共聚物中的聚烯化氧单体、优选氧化乙烯与聚酯单体、优选对苯二甲酸乙二醇酯之摩尔比宜在0.5-200/1范围内，优选2-50/1，更优选4-30/1，尤其是8-15/1。

所述盐包括至少一种阳离子和至少一种阴离子。所述阳离子宜为无机离子，优选金属离子例如碱金属、碱土金属和/或铵离子。碱土金属的实例有铍、镁、钙、锶和钡。碱金属阳离子是特别优选的。

所谓碱金属是指Handbook of Chemistry and Physics，第46版 (The Chemical Rubber Company) B3页的元素周期表的I-A族元素。碱金属的实例包括锂、钠、钾和铷。碱金属阳离子优选锂离子、钠离子和/或钾离子，更优选锂离子和/或钠离子，尤其是锂离子。

所述盐的阴离子成分优选包括无机成分，更优选包括无机和有机成分两者。优选的无机成分包括卤离子，即氟离子、氯离子、溴离子或碘离子，羧酸根，磺酸根，磷酸根，氯酸根，硼酸根或硫氰酸根。优选的有机成分包括 C_1-C_{15} ，更优选 C_1-C_8 ，尤其是 C_1-C_3 烷基，尤其是其中的氢原子被氟原子部分或全部置换。有机磺酸根阴离子是特别优选的，尤其是三氟甲磺酸根($CF_3SO_3^-$)。

盐的分子量优选低于600，更优选在25-400范围内，特别是50-300，尤其是80-200。

特别优选的盐是三氟甲磺酸锂，三氟甲磺酸钠，氯化锂和溴化锂。

存在于所述抗静电层中的聚酯/聚烯化氧共聚物之重量比在0.1-100:1范围内，优选1-50:1，更优选1-30:1，特别是3-15:1，尤其

是3-12:1。

所述共聚物的聚烯化氧单体成分即烯化氧、优选氧化乙烯与所述盐之比优选在0.2-250:1范围内，更优选2-130:1，特别是2-80:1，尤其是6-40:1。

本发明不限于加单一的盐，若需要，所述抗静电层中可含有两种或两种以上不同的盐，优选碱金属盐。

若需要，该抗静电层涂布用组合物还可包含能交联至该层上因而改善对该聚酯薄膜底基的粘附力的交联剂。此外，所述交联剂应最好能内交联以防止溶剂穿透。适宜的交联剂可以包括环氧树脂，醇酸树脂，胺衍生物例如六甲氧基甲基蜜胺，和/或胺例如蜜胺、二嗪、脲、环亚乙基脲、环亚丙基脲、硫脲、环亚乙基硫脲、烷基蜜胺、芳基蜜胺、苯并胍胺类、胍胺类、烷基胍胺和芳基胍胺与醛例如甲醛的缩合产物。有用的缩合产物是蜜胺与甲醛的缩合产物。所述缩合产物可任选地被烷氧基化。交联剂的适宜用量，相对于抗静电层总重量计，可不超过60%，优选至多50%，更优选在20%-45%范围内。此外最好使用催化剂来促进交联剂进行交联。用于交联蜜胺甲醛的优选的催化剂包括对甲苯磺酸，通过与碱反应而被稳定的马来酸，对甲苯磺酸吗啉和硝酸铵。

按照本发明的涂布抗静电层聚酯薄膜在30%相对湿度(RH)下优选显示表面电阻率(SR)不大于12、更优选不大于11.5、尤其是不大于11 logohms/square。本发明的特别优选的且令人惊讶的特征在于：上述SR值可在低RH值例如10%RH下得以保持。

所述抗静电层涂布用组合物可以在制备取向薄膜时拉伸操作之前、之中或之后施用。最好将抗静电层涂布用组合物在热塑性聚酯薄膜双轴向拉伸操作的两个阶段(纵向和横向)之间涂布至该聚酯薄膜底基上。这样的拉伸和涂布顺序适宜于制备线型聚酯薄膜底基、特别是

聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜底基，最好是先在纵向上拉伸，经过一系列回转辊，涂布，然后在拉幅机烘炉中横向拉伸，最好接着进行热定形。

宜将已涂布有抗静电层的聚酯底基、特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯底基加热至不超过240℃，优选不超过220℃，以干燥水性介质、或使用含溶剂组合物情况下的溶剂，并且还帮助该涂层凝结成连续、均匀的薄层。可交联涂布组合物的交联也在这样的温度下来实现。

所述抗静电层涂布用组合物最好用任何适宜的常规技术例如蘸涂、成珠涂布 (bead coating)、逆辊涂布或窄缝涂布 (slot coating) 涂布至该聚酯薄膜底基上。

底基与抗静电层厚度之比可在宽范围内变动，尽管抗静电层的厚度宜应不小于底基厚度的0.001%亦不大于底基厚度的10%，优选在底基厚度的0.002%—5%范围内，更优选0.004%—0.5%。

抗静电层最好以干涂料重量在 $0.05-5\text{mgdm}^{-2}$ 、尤其是 $0.1-2.0\text{mgdm}^{-2}$ 范围内被涂布至所述聚酯底基上。干的抗静电层的厚度优选低于 $1.5\mu\text{m}$ ，更优选在 $0.01-1.0\mu\text{m}$ 范围内，特别是 $0.02-0.5\mu\text{m}$ 。对于在两个表面涂布的薄膜，各抗静电层的抗静电涂料重量和抗静电层厚度最好均在所述优选的范围内。

在将抗静电层积附在聚酯底基上之前，若有必要，可对其暴露的表面进行化学或物理的表面改性处理，以增进该表面和随后涂布的抗静电层之间的粘结。优选的处理，由于其简便和有效，是使底基的暴露面承受高电压电应力，同时有电晕放电。或者，可将底基用本领域公知的对该聚酯底基具有溶剂作用或溶胀作用的试剂预处理，所述试剂有例如溶于普通有机溶剂中的卤代酚例如对氯间甲苯酚、2,4-二氯苯酚、2,4,5-或2,4,6-三氯苯酚或4-氯间苯二酚在丙酮或甲醇中的溶液。

按照本发明的聚合物薄膜的一层或多层，即底基、抗静电和/或可任选增加的涂层，可含有任何常规用于制备聚合物薄膜的添加剂。因此若合适，可将例如下列试剂掺至底基和/或抗静电层中：染料，例如用于胶片的蓝染料，颜料，成隙剂，润滑剂，抗氧剂，防粘连剂，表面活性剂，滑爽助剂，增光剂，降解助剂，紫外光稳定剂，粘度调节剂和分散稳定剂。在本发明的一个实施方案中，抗静电层包括填充剂，其浓度优选在0.01%—2%范围内，更优选0.03%—1%。二氧化硅是适宜的填充剂，其平均粒度优选在0.005-2.0 μm 范围内，更优选0.3—0.7 μm 。

本发明用下列实施例加以举例说明。

实施例1

将聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜熔体挤出，流延至冷却的转鼓上，并在挤出方向上拉伸至其原尺寸的约3.5倍。将该单轴向取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯底基薄膜用含有下列成分的抗静电层涂布用组合物在一面涂布：

Permalose TM	408.6 g
--------------	---------

(聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 聚

氧化乙烯共聚物的14.6%(W/W)

水性分散液, ICI 提供)

三氟甲磺酸锂($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)	59.5 g
---	--------

(10%(W/W) 水溶液)

Synperonic NP10	15 ml
-----------------	-------

(烷基苯酚乙氧化物的

10%(W/W) 水溶液, ICI 提供)

软化水	加至2.5 l
-----	---------

将涂布的薄膜送入拉幅机烘炉内，在其中将该薄膜在横向上拉伸

至其原尺寸的约3.5倍。将该涂布的双轴向拉伸的薄膜用常规方法于约220℃的温度下热定形。最终膜厚度为15 μm 。该抗静电层的干涂料重量为约0.3 mg dm^{-2} ，厚度约为0.03 μm 。

在10%和30%相对湿度(RH)下测定该涂布薄膜的表面电阻率(SR)，结果见表1。

该抗静电层涂布薄膜的可再生性这样检查：将该薄膜转变成干片料，于280℃挤出，切粒，挤出，并再重复该切粒/挤出循环两次。该最终粒料肉眼检查，与源自未涂布的对照聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的粒料相比，未发现生色(主要是“泛黄”)明显增加。

实施例2

这是个不按本发明的对比例。重复实施例1的程序，只是涂布用组合物不含任何盐。保持涂层的总固体含量不变。

在10%和30%相对湿度(RH)下测定该涂布薄膜的表面电阻率(SR)。结果见表1。

实施例3

这是个未按本发明的对比例。重复实施例1的方法，只是涂布用组合物不含任何Permalose TM。保持涂层总固体含量不变。

在10%和30%相对湿度(RH)下测定该涂布薄膜的表面电阻率(SR)，结果见表1。

实施例4

重复实施例1的程序，只是涂布用组合物含三氟甲磺酸钠($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$)而不是 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 。

在10%和30%相对湿度(RH)下测定该抗静电层涂布薄膜的表面电阻率(SR)，结果见表1。

实施例5

重复实施例1的程序，只是涂布用组合物含氯化锂而不是

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 。

在10%和30%相对湿度(RH)下测定该抗静电层涂布薄膜的表面电阻率(SR)，结果见表1。

实施例6

重复实施例1的程序，只是涂布用组合物含溴化锂而不是 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 。

在10%和30%相对湿度(RH)下测定该抗静电层涂布薄膜的表面电阻率(SR)，结果见表1。

实施例7

重复实施例1的程序，只是涂布用组合物含硫氰酸锂($\text{LiSCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$)而不是 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 。

在10%和30%相对湿度(RH)下测定该抗静电层涂布薄膜的表面电阻率(SR)，结果见表1。

以上实施例举例说明了本发明的聚合物薄膜的改进的性能。

表 1

实施例序号	盐	表面电阻率	
		(logohm/square)	
		30% RH	10% RH
1	CF ₃ SO ₃ Li	10.2	11.0
2 (对比)	-	12.5	14.0
3 (对比)	CF ₃ SO ₃ Li	9.7	13.2
4	CF ₃ SO ₃ Na	10.8	11.2
5	LiCl	10.6	11.0
6	LiBr	10.4	11.1
7	LiSCN.H ₂ O	11.0	11.3

* 涂层中不含Permalose TM