

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08G 63/688 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02824778.7

[45] 授权公告日 2006年10月11日

[11] 授权公告号 CN 1279091C

[22] 申请日 2002.12.6 [21] 申请号 02824778.7

[30] 优先权

[32] 2001.12.12 [33] GB [31] 0129728.2

[86] 国际申请 PCT/GB2002/005511 2002.12.6

[87] 国际公布 WO2003/050168 英 2003.6.19

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.11

[71] 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 C·C·奈洛尔 W·A·麦克唐纳

P·G·O·穆萨利 K·埃文斯

J·P·阿塔 D·博伊斯

审查员 刘磊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 段晓玲

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

脆性聚合物膜以及由其制备的擅动显示标签

[57] 摘要

本发明涉及一种生产包含具有酸组分和二醇组分的共聚酯的聚合物膜的方法，所述酸组分包含二羧酸和含有与芳族二羧酸的芳核连接的磺酸盐基的磺基单体，所述方法包括以下步骤：(i) 熔融挤出所述共聚酯的层；(ii) 在至少一个方向上拉伸所述挤出物；(iii) 将该膜热定形，其中使拉伸后的膜的温度升高到第一加热区内的温度 T_1 以使 $(T_M - T_1)$ 在 $5 - 30^\circ\text{C}$ 的范围内，然后使该膜的温度升高到第二加热区内的温度 T_2 以使 $(T_M - T_2)$ 在 $0 - 10^\circ\text{C}$ 的范围内，其中 T_M 是聚合物膜的峰值熔融温度；其中 T_2 大于 T_1 ；和其中该膜的横截面在第一加热区和第二加热区内度过的时间分别定义为 t_1 和 t_2 ，使得 t_1 与 t_2 的比率是至少 $2 : 1$ ；以及由此获得的聚合物膜，所述膜的按照这里所述测定的极限破坏拉伸强度 (UTD) 在纵向上为 $2 - 15\text{kgf}/\text{mm}^2$ ，在横向上为 $2.5 - 17\text{kgf}/\text{mm}^2$ 。

1. 一种生产包含具有酸组分和二醇组分的共聚酯的聚合物膜的方法，所述酸组分包含二羧酸和含有与芳族二羧酸的芳核连接的磺酸盐基的磺基单体，所述方法包括以下步骤：

5 (i) 熔融挤出所述共聚酯；

(ii) 在至少一个方向上拉伸所述挤出物以形成拉伸的膜；

(iii) 将该膜热定形，其中使拉伸后的膜的温度升高到第一加热区内的温度 T_1 以使 $(T_M - T_1)$ 在 $5-30^\circ\text{C}$ 的范围内，然后使该膜的温度升高到第二加热区内的温度 T_2 以使 $(T_M - T_2)$ 在 $0-10^\circ\text{C}$ 的范围内，

10 其中 T_M 是聚合物膜的峰值熔融温度；

其中 T_2 大于 T_1 ；和

其中该膜的横截面在第一加热区和第二加热区内度过的时间分别定义为 t_1 和 t_2 ，使得 t_1 与 t_2 的比率是至少 2: 1 并且 小于 65: 1。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中 t_1 与 t_2 的比率在 8: 1 至 50: 1 的范围内。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中在第二加热区内的温升以线性或基本线性的方式进行。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中在第一加热区内的温升以基本渐近的方式进行。

20 5. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中第一加热区通过空气对流来加热，第二加热区通过红外辐射来加热。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法，还包括在热定形工序之后将膜升高到高温和然后除去膜的两个边缘部分的步骤，所述高温是在膜幅不破裂的情况下能切割脆性膜的温度。

25 7. 根据权利要求 6 的方法，其中所述高温是 $100-200^\circ\text{C}$ 。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述二醇是脂族二醇。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述二醇是乙二醇。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述二羧酸是芳族二羧酸。

11. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述二羧酸是对苯二甲酸。

30 12. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述磺基单体的量是共聚酯的 2-10mol%。

13. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述磺基单体的量是共聚

酯的 2-6mol%。

14. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述磺酸盐基团是磺酸盐。

15. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述磺酸盐基团是 I 族或 II 族金属的磺酸盐。

5 16. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述磺基单体的芳族二羧酸是间苯二甲酸。

17. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述磺基单体是 5-钠磺基间苯二甲酸或 4-钠磺基间苯二甲酸。

10 18. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述膜的按照 ASTM D882-88 测定的极限破坏拉伸强度 在纵向上为 2-15kgf/mm², 在横向上为 2.5-17kgf/mm²。

19. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述膜的按照 ASTM D1004-66 测定的撕裂初始值在纵向上是 1.0-3.0kg, 在横向上是 1.3-2.8kg。

15 20. 一种聚合物膜, 包含具有酸组分和二醇组分的共聚酯, 所述酸组分包含二羧酸和含有与芳族二羧酸的芳核连接的磺酸盐基的磺基单体, 其中所述膜的按照 ASTM D882-88 测定的极限破坏拉伸强度 在纵向上为 2-15kgf/mm², 在横向上为 2.5-17kgf/mm²。

20 21. 一种包含具有酸组分和二醇组分的共聚酯的聚合物膜, 所述酸组分包含二羧酸和含有与芳族二羧酸的芳核连接的磺酸盐基的磺基单体, 该膜可通过包括以下步骤的方法获得:

(i) 熔融挤出所述共聚酯;

(ii) 在至少一个方向上拉伸所述挤出物以形成拉伸的膜;

25 (iii) 将该膜热定形, 其中使拉伸后的膜的温度升高到第一加热区内的温度 T_1 以使 $(T_M - T_1)$ 在 5-30℃ 的范围内, 然后使该膜的温度升高到第二加热区内的温度 T_2 以使 $(T_M - T_2)$ 在 0-10℃ 的范围内,

其中 T_M 是聚合物膜的峰值熔融温度;

其中 T_2 大于 T_1 ; 和

其中该膜的横截面在第一加热区和第二加热区内度过的时间分别定义为 t_1 和 t_2 , 使得 t_1 与 t_2 的比率是至少 2: 1 并且小于 65: 1。

30 22. 根据权利要求 21 的聚合物膜, 其中所述方法是如权利要求 2-17 任一项定义的方法。

23. 根据权利要求 21 或 22 的聚合物膜, 其中所述膜的按照 ASTM

D882-88 测定的极限破坏拉伸强度在纵向上约为 2-15kgf/mm²，在横向上约为 2.5-17kgf/mm²。

24. 根据权利要求 20-22 中任一项的聚合物膜，其中所述共聚酯是如权利要求 8-17 任一项定义的共聚酯。

5 25. 根据权利要求 20-22 中任一项的聚合物膜，它的按照 ASTM D1004-66 测定的撕裂初始值在纵向上是 1.0-3.0kg，在横向上是 1.3-2.8kg。

26. 一种安全标签，它包含根据权利要求 20-25 中任一项的聚合物膜和还包含粘合层。

10 27. 根据权利要求 20-25 中任一项的聚合物膜用作防伪或安全标签的用途。

脆性聚合物膜
以及由其制备的擅动显示标签

5 本发明涉及一种脆性聚合物膜，它可以用作用于防伪或安全标签（也称作“擅动显示（tamper-evident）”标签）的膜。

在大多数聚合物膜的生产中，一个目的是调节组成和工艺条件以生产出具有良好机械性能例如提高的拉伸强度、弹性和抗撕裂性的膜。但是，在某些应用中，希望提高膜的潜在可破坏性。

10 一种这类应用涉及防伪、防盗、安全或“擅动显示”标签。这类标签的一个特别应用领域是在消费品的包装中，例如磁盘、计算机软件 and 药物；在“层压”膜中；和在文件保护中。这类标签应该足够脆，使得一旦试图从物体上除去所粘附的标签，这些标签就会破裂。对于零售商和消费者的一个问题是物品包装的干扰。在一些情况下，包
15 装的物品被更换和再次包装。希望有这样一种标签，它能够显示包装内的物品未曾被打开和/或更换。一种合适的脆性标签能够在标签或含有该标签的包装已被更换时显示出来。这种特征防止了确认标签被从保真的产品上除去和随后再次粘在伪造品上。这种特征还防止了保护膜从下面的文件或图象上脱除而干扰文件或图象。

20 以前对于生产具有低抗撕裂性的脆性膜的努力涉及在膜的生产中使用低分子量聚酯。但是，这些膜在成膜工艺中非常易于破裂。

已经成功地生产了具有低抗撕裂性的乙酸酯膜，但是该膜具有吸水的倾向且不能抵抗溶剂例如水。

25 聚酯膜在吸水性和耐水性方面优于乙酸酯膜。JP-A-1229042 公开了一种可撕下的膜，它包含乙二醇、对苯二甲酸、含金属磺酸盐基团的芳族二羧酸和或是脂族二羧酸或是非对苯二甲酸的芳族二羧酸形成的共聚酯，该膜的抗撕裂扩展性在至少一个方向上为 300g/mm 或更低。

US-4746556 公开了一种擅动显示标签，包含表面层、层压在表面层上的易破裂层、在易破裂层表面上形成的第一剥离层、在易破裂层
30 的主要表面的一部分上形成的第二剥离层、覆盖层和粘合层。从易破裂层上剥离表面层，且表面层不能再粘合。

US-5042842 公开了多层标签，例如用于防止或检测干扰和防伪造

的标签，该标签含有基层以及涂覆在下表面上的永久粘合剂。标记或标志被涂在顶层的底表面上，顶层层合在基层的上表面上。顶层通过永久性粘合剂而层合在基层的上表面上。基层的上表面和顶层的底表面各自的一部分不含粘合剂。

- 5 WO-A-98/01291 公开了一种多层撞动显示标签，包含：第一和第二层聚合物膜，其中第一层的下表面在独立的界面上接触第二层的上表面；可热封层，其中可热封层的下表面与第一层的上表面结合；和粘合层，其中粘合层的上表面与第二层的下表面结合。

10 本发明的目的是提供一种脆性膜且该膜同时保持常规 PET 膜的其它所希望的性能，例如良好的分布（平展性和在网内的一致性）和可加工性。特别是，本发明的目的是提供一种具有低拉伸强度和/或低的初始抗撕裂性但其脆性不至于大到不能经受膜生产和处理（卷绕等）的膜。

15 在这里所述的聚合物膜的某些参数按照“纵向”和“横向”定义，它们对应于膜生产装置的轴。纵向是沿着膜生产线运行的方向，对应于膜的长度尺寸。横向是与膜在生产过程中的运行方向相垂直的方向，对应于膜的宽度尺寸。

20 因此，本发明提供一种聚合物膜，它包含具有酸组分和二醇组分的共聚酯，所述酸组分包含二羧酸和含有与芳族二羧酸的芳核连接的磺酸盐基的磺基单体，其中所述膜具有在这里测定的极限破坏拉伸强度（UTD）在纵向上为约 2-约 15kgf/mm²，在横向上为约 2.5-约 17kgf/mm²。

在一个优选实施方案中，磺基单体的存在量是共聚酯的约 1-约 10mol%，优选约 2-约 10mol%，更优选约 2-约 6%。

25 优选，磺基单体的磺酸盐基是磺酸盐，优选 I 族或 II 族金属的磺酸盐，优选锂、钠或钾的磺酸盐，更优选钠的磺酸盐。也可以使用铵盐。

30 磺基单体的芳族二羧酸可以选自任何合适的芳族二羧酸，例如对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸，2,5-、2,6-或 2,7-萘二甲酸。但是，磺基单体的芳族二羧酸优选是间苯二甲酸。优选的磺基单体是 5-钠磺基间苯二甲酸和 4-钠磺基间苯二甲酸。

在一个实施方案中，膜含有至少约 95%、优选基本 100 重量%的所

述共聚酯，基于膜中聚合物的总量计。

聚合物膜是自支持膜，这表示一种自支持结构，能够在不存在支持基体的情况下独立存在。聚酯膜的厚度可以在宽范围内变化，但是优选在1-350微米、更优选5-100微米和特别是12-75微米的范围内。

5 任何合适的二羧酸或其低级烷基（至多6个碳原子）二酯可以用作本发明中的二羧酸组分，例如对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸，2,5-、2,6-或2,7-萘二甲酸，琥珀酸，癸二酸，己二酸，壬二酸，4,4'-二苯基二甲酸，六氢对苯二甲酸或1,2-双-对-羧基苯氧基乙烷（任选与单羧酸例如新戊酸）。可以使用一种或多种二羧酸，但优选
10 使用一种二羧酸。优选，二羧酸是芳族的。对苯二甲酸是优选的芳族二羧酸。在一个实施方案中，共聚酯的酸组分基本由所述二羧酸和所述含有与芳族二羧酸的芳核连接的磺酸盐基的磺基单体组成。

二醇组分可以包括一种或多种二醇，但是优选包含仅仅一种二醇。二醇组分优选选自脂族或脂环族二醇，例如乙二醇、1,3-丙二醇、
15 1,4-丙二醇、新戊二醇和1,4-环己烷二甲醇。优选脂族二醇，特别是乙二醇。

聚酯膜例如是单轴取向的，但更优选是通过在膜平面内沿着两个互相垂直的方向拉伸而双轴取向的，以便达到满意的机械和物理性能组合。膜的拉伸通常在70-125℃的范围内进行，例如描述在GB-A-
20 838708中。膜的形成可以通过任何在本领域中公知用于生产取向聚酯膜的方法进行，例如管状膜工艺或平膜工艺。

在管状膜工艺中，同时的双轴取向可以如下进行：将热塑性聚合物管挤出，随后骤冷，再加热和然后被内部气体压力膨胀以引起横向取向，并以能引起纵向取向的速率拉伸。

25 在优选的平膜工艺中，用于成膜的聚酯通过缝隙式口模挤出，并在骤冷的流延鼓上快速冷却以确保聚酯被骤冷到无定形状态。然后，通过在聚酯的玻璃化转变温度之上的温度在至少一个方向上拉伸经过骤冷的挤出物来进行取向。顺序取向可以通过将经过骤冷的平面挤出物首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来进
30 行。一般来说，优选首先在纵向、即通过膜拉伸机器向前进的方向上拉伸，然后在横向上拉伸。挤出物的向前拉伸方便地在一组旋转辊上进行，或在两对压料辊之间进行，然后横向拉伸在展幅机装置上进行。

拉伸进行到由成膜用聚酯的性质所决定的程度，例如聚对苯二甲酸乙二酯通常被拉伸到使得取向膜的尺寸在该拉伸方向上或在每个拉伸方向上是其原始尺寸的 2-5 倍，更优选 2.5-4 倍。如果膜仅仅在一个方向上取向，则可以使用较大的拉伸比（例如达到约 8 倍）。不需要将膜在纵向和横向上相等地拉伸。

经过拉伸的膜通过在尺寸限制下在高于成膜用聚酯的玻璃化转变温度但低于其熔融温度的温度下进行热定形来进行尺寸稳定化。提高热定形步骤的温度将增加膜的脆性。实际的热定形温度和时间将根据膜的组成而变化，但通常热定形温度是约 135-250℃，通常为约 190-约 230℃，特别是约 200-约 220℃。

已经发现，为了生产既是脆性的又能加工的膜，热定形应该这样进行：将经过拉伸的膜的温度升高到第一加热区内的温度 T_1 以使 $(T_M - T_1)$ 在约 5-约 30℃、优选约 10-约 20℃ 的范围内，然后将该膜的温度升高到在第二加热区内的温度 T_2 以使 $(T_M - T_2)$ 在约 0-约 10℃ 的范围内，

其中 T_M 是聚合物膜的峰值熔融温度；

其中 T_2 大于 T_1 。

已经发现膜的脆性主要由膜在热定形期间所达到的最高温度来决定，使得较高的温度赋予较大的脆性。但是，在膜达到其熔融温度时，膜幅开始熔化且变得不稳定。例如，膜幅开始垂挂，特别是在横向上。为了克服该问题，在第二加热区的较高温度下度过的时间应该最小化。

膜的横截面在第一加热区和第二加热区内度过的时间分别定义为 t_1 和 t_2 ，使得 t_1 与 t_2 的比率是至少 2: 1，优选至少 5: 1，更优选至少 8: 1，更优选至少 15: 1。在优选的实施方案中， t_1 与 t_2 的比率小于 65: 1，优选小于 50: 1。在特别优选的实施方案中， t_1 与 t_2 的比率在约 8: 1 至约 50: 1 的范围内。

因为在聚合物膜生产过程中的热定形步骤通常在恒定的线速度下进行，所以第一加热区的长度 L_1 与第二加热区的长度 L_2 的比率是至少 2: 1，优选至少 5: 1，更优选至少 8: 1，更优选至少 15: 1。在优选的实施方案中， L_1 与 L_2 的比率小于 65: 1，优选小于 50: 1。在特别优选的实施方案中， L_1 与 L_2 的比率在约 8: 1 至约 50: 1 的范围

内。

所以，优选的是，在第二加热区的温升应该迅速进行。在常规的热定形中，热定形的所需温度通常以基本渐近的方式实现。根据本发明，在第二加热区的温升以线性或基本线性的方式达到。在实践中，这通过在第二加热区内提供较大的加热强度来实现。因此，在优选的实施方案中，第二加热区通过红外辐射来加热。在第一加热区内的温升可以以基本渐近的方式进行，例如第一加热区可以通过一个或多个常规空气对流加热器来加热。

在已经如上所述进行热定形步骤之后，将膜冷却。

冷却后的膜然后通入下一个工艺步骤，该步骤是修剪在烘箱内被展幅机夹子夹持的膜边缘。这种边缘修剪过程在膜生产中是公知的，和在常规工艺中在环境温度下进行。但是，本发明的脆性膜的边缘修剪存在特殊的问题，因为该膜在被边缘修剪刀切割时倾向于破裂或震裂。已经发现刚好在与边缘修剪刀接触之前升高膜边缘的温度能够克服该问题。膜温的升高仅仅需要在膜边缘处、特别是在边缘修剪刀与膜接触的区域进行，不需要在膜幅的整个宽度内进行。因此，热风鼓风机可以恰好位于边缘修剪刀之前以便将膜的边缘局部加热到在膜幅不破裂的情况下能切割脆性膜的温度下。在一个优选实施方案中，此时的膜温度升高到约 50-220℃，优选 100-200℃。

因此，本发明的另一方面提供一种生产包含具有酸组分和二醇组分的共聚酯的聚合物膜的方法，所述酸组分包含二羧酸和含有与芳族二羧酸的芳核连接的磺酸盐基的磺基单体，所述方法包括以下步骤：

(i) 熔融挤出所述共聚酯的层；

(ii) 在至少一个方向上拉伸所述挤出物；

(iii) 将该膜热定形，其中使拉伸后的膜的温度升高到第一加热区内的温度 T_1 以使 $(T_M - T_1)$ 在约 5-约 30℃ 的范围内，优选在约 10-约 20℃ 的范围内，然后使该膜的温度升高到第二加热区内的温度 T_2 以使 $(T_M - T_2)$ 在约 0-约 10℃ 的范围内，

其中 T_M 是聚合物膜的峰值熔融温度；

其中 T_2 大于 T_1 ；和

其中该膜的横截面在第一加热区和第二加热区内度过的时间分别定义为 t_1 和 t_2 ，使得 t_1 与 t_2 的比率是至少 2: 1，优选至少 5: 1，更

优选至少 8: 1, 还更优选至少 15: 1。

在本发明的另一方面, 提供一种包含具有酸组分和二醇组分的共聚酯的聚合物膜, 所述酸组分包含二羧酸和含有与芳族二羧酸的芳核连接的磺酸盐基的磺基单体, 该膜通过包括以下步骤的方法获得:

5 (i) 熔融挤出所述共聚酯的层;

(ii) 在至少一个方向上拉伸所述挤出物;

(iii) 将该膜热定形, 其中使拉伸后的膜的温度升高到第一加热区内的温度 T_1 以使 $(T_M - T_1)$ 在约 5-约 30°C 的范围内, 优选在约 10-约 20°C 的范围内, 然后使该膜的温度升高到第二加热区内的温度 T_2 以使 $(T_M - T_2)$ 在约 0-约 10°C 的范围内,

10 其中 T_M 是聚合物膜的峰值熔融温度;

其中 T_2 大于 T_1 ; 和

其中该膜的横截面在第一加热区和第二加热区内度过的时间分别定义为 t_1 和 t_2 , 使得 t_1 与 t_2 的比率是至少 2: 1, 优选至少 5: 1, 更

15 优选至少 8: 1, 还更优选至少 15: 1。

聚合物膜的脆性主要通过拉伸强度测定。实验程序描述在 ASTM D882-88 中, 其中提供了最终拉伸强度 (UTS) 和断裂伸长率 (ETB) 的值。但是, 为了评价脆性, 使用 ASTM D882-88 程序所获得的结果的解释由于以下原因而需要改变。在这里所述的膜的固有脆性是指它们

20 它们在 ASTM D882-88 实验中经受应力时与标准聚合物膜的不同行为。特别是, 在试样不能再经受应力时, 膜倾向于撕裂而非破裂。常规用于检测 UTS 和 ETB 的设备记录了在试样停止撕裂和实际上破裂时的应力和应变值, 而不是在撕裂开始时的应力和应变值。所以, 对于这里所述的膜, D882-88 实验程序的常规执行和随后的数据分析提供了不

25 真实的低 UTS 值和高 ETB 值。因此, 数据分析通过检测在膜开始破坏时、即当膜开始撕裂时的应力和应变来改进。这些应力和应变值在这里分别称为极限破坏拉伸强度 (UTD) 和破坏伸长率 (ETD)。这些值由通过进行 ASTM D882-88 实验所获得的应力/应变拉伸图 (或轨迹) 并读取在撕裂开始时在该图的 x 轴 (应变; ETD) 和 y 轴 (应力; UTD)

30 上的值来获取。

由这里所述方法获得的聚合物膜优选显示在纵向上的 UTD 是约 2-约 15kgf/mm², 优选约 6.5-约 8.0kgf/mm²。所述聚合物膜优选显示在

横向上的 UTD 是约 2.5-约 17kgf/mm², 优选约 7.5-约 9.0kgf/mm²。

所述聚合物膜优选显示在纵向上的 ETD 是约 15-约 180%, 优选约 80-约 140%。所述聚合物膜优选显示在横向上的 ETD 是约 5-约 160%, 优选约 80-约 140%。

- 5 聚合物膜优选具有按照 ASTM D1004-66 测定的撕裂初始值在纵向上是约 1.0-约 3.0kg, 优选约 1.6-约 2.4kg, 在横向上是约 1.3-约 2.8kg, 优选约 1.8-约 2.3kg。

- 聚合物膜优选具有按照这里所述测定的不受限的线性热收缩率 (190℃, 5 分钟) 在纵向上为约-1.5%至约 3.0%, 优选为约-0.5%至约 1.0%, 在横向上为约 0-5.0%, 优选约 1.5-3.0%。负的收缩率值表示膨胀而非收缩。

- 根据本发明的聚合物膜可以方便地含有任何在聚合物膜生产中使用的常规添加剂。因此, 可以在合适时引入试剂例如染料、颜料、空隙剂、润滑剂、抗氧化剂、抗粘连剂、表面活性剂、滑动助剂、光泽改进剂、降解助剂、阻燃剂、UV 吸收剂、粘度改进剂和分散稳定剂。特别是, 膜可以含有颗粒填料。填料可以例如是颗粒无机填料或不相容性树脂填料或两种或多种这些填料的混合物。

- “不相容性树脂”是指一种在层的挤出和制造过程中遇到的最高温度下不会熔融或者基本不能与聚合物混溶的树脂。不相容性树脂的存在通常导致带空隙的层, 这是指该层含有多孔结构, 其中含有至少一部分离散的闭孔。也可以按照本领域公知的常规实践引入分散剂以便改进不相容性树脂填料在层聚合物中的分散性。

- 颗粒无机填料包括常规无机颜料和填料, 特别是金属或金属氧化物, 例如氧化铝、氧化硅 (特别是沉淀或硅藻土二氧化硅和硅胶) 和氧化钛、煅烧粘土和碱金属盐, 例如钙和钡的碳酸盐和硫酸盐。颗粒无机填料可以是含孔的或无孔的。含孔是指包括含有至少一定比例的离散闭孔的多孔结构。硫酸钡是能形成孔隙的填料的例子。二氧化钛可以是含孔的或无孔的, 这取决于所用的二氧化钛的具体类型。合适的颗粒无机填料可以是均匀的和基本由单一填料或化合物组成, 例如仅仅二氧化钛或硫酸钡。或者, 至少一定比例的填料可以是不均匀的, 其中主要填料材料与额外的改进组分联合。例如, 主要填料颗粒可以用表面改性剂例如颜料、皂、表面活性剂偶联剂或其它改性剂处理以

促进或改变填料与膜聚合物的相容程度。优选的颗粒无机填料包括二氧化钛、二氧化硅或硫酸钡，或它们的混合物。优选的二氧化钛颗粒可以是锐钛矿或金红石晶体形式。

5 颗粒无机填料应该是细分散的，特别是对于需要具有高不透明度或高白度的膜。所述填料的体积分布平均粒径（等于与所有颗粒体积的50%对应的球形直径，在体积%与粒径的累积分布曲线上读取，通常称为“D(v, 0.5)”值）优选是0.01-5微米，更优选0.05-1.5微米，特别是0.15-1.2微米。

无机填料颗粒的尺寸分布也是重要的参数，例如过大颗粒的存在10 会导致膜显示不可见的“斑点”，即单独填料颗粒在膜中的存在能通过肉眼分辨出来。优选的是，所有无机填料颗粒的实际粒径都不应该超过30微米。超过这一尺寸的颗粒可以通过本领域公知的筛分工序除去。但是，筛分操作不总是能成功地去掉所有大于所选尺寸的颗粒。所以，在实践中，99.9%数目的无机填料颗粒的尺寸应该不超过30微米，15 优选不超过20微米，更优选不超过15微米。优选至少90%体积、更优选至少95%体积的无机填料颗粒是在体积分布平均粒径 ± 0.8 微米、特别是 ± 0.5 微米的范围内。

填料颗粒的粒径可以通过电子显微镜、Coulter计数器、沉降分析和静态或动态光散射来检测。基于激光散射的技术是优选的。平均20 粒径可以通过绘制累积分布曲线来测定，该曲线代表小于所选粒径的颗粒体积百分数并检测50%。填料颗粒的体积平均粒径合适地在将填料在高剪切（例如Chemcoll）混合器中分散在乙二醇中使用Malvern Instruments Mastersizer MS 15 Particle Sizer测定。

本发明的膜可以是光学透明的、半透明的或不透明的。

25 在一个实施方案中，本发明的膜是光学透明的，优选其雾度（散射可见光的百分数） $< 20\%$ ，优选 $< 17\%$ ，更优选 $< 6\%$ ，更优选 $< 3.5\%$ ，和特别是 $< 2\%$ ，按照标准ASTM D 1003-61测定。通常，雾度可以在9-20%范围内，特别是12-17%。在该实施方案中，填料通常以仅仅少量存在，通常是小于3%重量的膜聚合物，优选小于2%，优选小于0.5%，还优30 选小于0.2%。

在本发明的另一个实施方案中，膜是不透明的和高度填充的，优选显示透过光密度（TOD）在0.2-1.75的范围内，更优选0.25-1.5，

还更优选 0.35-1.25, 特别是 0.45-1.00。上述范围特别适用于 60 微米的层。该膜通常通过向聚合物共混物中引入有效量的不透明试剂而变成不透明的。合适的不透明试剂包括不相容性树脂填料、颗粒无机填料或两种或多种这些填料的混合物, 如上所述。在不透明膜中, 填料的存在量优选是 1-30%重量, 更优选 3-20%重量, 特别是 4-15%重量, 尤其是 5-10%重量, 基于膜聚合物的重量计。

在本发明的一个实施方案中, 膜包含荧光增白剂。荧光增白剂可以在聚合物或聚合物膜生产的任何阶段引入。优选, 将荧光增白剂加入二醇中, 或者在形成聚酯膜之前随后加入聚酯中, 例如通过在挤出过程中注入。荧光增白剂的添加量优选在 50-1500ppm 重量的范围内, 更优选 100-1000ppm, 特别是 200-600ppm 重量, 尤其是 250-350ppm 重量, 基于聚酯的重量计。合适的荧光增白剂包括可以以商品名 “Uvitex” MES、“Uvitex” OB、“Leucopur” EGM 和 “Eastobrite” OB-1 从商业获得的那些。

膜的各组成组分可以按照常规方式一起混合。例如, 通过与用于生产层聚合物的单体反应剂混合, 或这些组分可以通过转鼓或干混或通过挤出机中配混而与聚合物混合, 随后冷却, 和通常研磨成粒料或片料。也可以使用母炼胶技术。

当聚酯膜的外表面无光时出现膜的特别改进的艺术外观, 优选显示按这里所述测定的 60° 光泽度值小于 60%, 更优选 5-55%, 特别是 20-50%, 尤其是 35-45%。

白色层的表面优选显示按这里所述测定的白度指数在 80-120 单位的范围内, 更优选 85-110 单位, 特别是 90-105 单位, 尤其是 95-100 单位。

根据本发明的白色膜的表面优选具有以下 CIE 实验室颜色坐标值 L^* 、 a^* 和 b^* , 按这里所述测定。 L^* 值适宜地大于 85, 优选 90-100, 更优选 93-99, 特别是 95-98。 a^* 值优选是 -2 至 3, 更优选 -1 至 2, 特别是 0-1.5, 尤其是 0.3-0.9。 b^* 值优选是 -10 至 0, 更优选 -10 至 -3, 特别是 -9 至 -5, 尤其是 -8 至 -7。颜色坐标值可以通过向成膜聚合物中引入合适的染料例如蓝色和/或品红染料来改进。例如, 可以使用蓝色染料, 其浓度为 10-1000ppm, 更优选 30-500ppm, 特别是 50-200ppm, 尤其是 100-150ppm, 基于聚合物的重量计。作为另一种选择

或者额外地可以使用品红染料，其浓度优选为 2-200ppm，更优选 4-100ppm，特别是 7-50ppm，尤其是 10-15ppm，基于聚合物的重量计。

本发明的膜也可以含有油墨接收涂层和任选地在油墨接收涂层和上述共聚酯膜之间的底层。油墨接收涂层改进了油墨与膜之间的粘5合性，增加了能应用于表面的油墨的范围。油墨接收涂层可以是本领域技术人员公知的任何涂层。例如，油墨接收涂层可以含有丙烯酸组分和任选的交联组分（例如蜜胺甲醛树脂）。其它本领域公知的油墨接收涂层包括纤维素衍生物，例如羟丙基纤维素，或者其它吸水性聚合物。合适的油墨接收层及其用途描述在例如 WO-A-97/37849、WO-A-10 96/26840 和 EP-A-0429179 中，其公开内容引入本文作为参考。适合于接收通过常规静电复印技术（例如使用热熔调色剂粉末的技术）形成的图象的接收层描述在 EP-A-0408197 中，其公开内容引入本文作为参考。

本发明的聚合物膜也可以通过本领域公知的常规技术来金属化，15 例如描述在 EP-A-0348062 中，其公开内容引入本文作为参考。

所以，聚合物膜能携带信息，例如但不限于条码、全息图象、电磁可读装置和印刷品。

根据本发明的另一个方面，提供一种包含这里所述聚合物膜的安全标签，它任选进一步含有粘合层，该粘合层具有足够的粘合强度以20 将安全标签固定在要保护的物品上。粘合剂层可以含有任何本领域技术人员公知的合适的粘合剂，例如基于聚氨酯的粘合剂。粘合层可以例如是压敏的（“自粘合的”）或热活化的。该标签任选含有位于粘合层和所述聚合物膜之间的底层或者涂层以促进粘合层与膜的粘合。所述标签还可以含有与粘合层邻近的另一层，它包含“剥离”释放膜以25 协助将膜在不受损的情况下输送到应用位置。所述释放膜可以是任何本领域技术人员公知的膜。

根据本发明的另一个方面，提供这里所述的聚合物膜作为防伪或安全标签的用途。

以下实验方法用于检测聚合物膜的某些性能：

- 30 (i) 雾度使用 Hazegard System XL-211 按照 ASTM D 1003 检测。
(ii) 膜表面的 60° 光泽值使用 Dr Lange Reflectometer REF03 (从 Dr Bruno Lange, GmbH 获得, Dusseldorf, 德国) 按照 DIN 67530

检测。

(iii)膜的透过光密度(TOD)使用 Macbeth Densitometer TR 927 (从 Dent and Woods Limited 获得, Basingstoke, UK) 按照透过模式检测。

5 (iv) L*、a*和 b*颜色坐标值(CIE(1976))和本发明白色膜的外表面的白度指数使用 Colorgard System 2000, Model/45(由 Pacific Scientific 制造)按照 ASTM D313 描述的原则检测。

(v)不受限的线性热收缩率按照 ASTM 1204 的改进方式检测,改进后的实验不包括试样的预调节,并使用 25mm 和 300mm 长的试样
10 (代替 100mm²的试样)。

(vi)撕裂初始值按照 ASTM D1004-66 检测。

(vii)极限破坏拉伸强度(UTD)和破坏伸长率(ETD)使用如这里所述改进的 ASTM D882-88 实验检测。

膜开始撕裂时的点可以从拉伸轨迹确认,下面参考图 1 和 2 说明
15 确认该点的方法,图 1 和 2 分别代表标准聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜和本发明脆性膜的拉伸轨迹。参考这些图,随着向试样施加力,应力快速升高到样品不再具有弹性的点(屈服点),在图中标记为点(a)。随着向试样继续施加力,应力/应变曲线降低到通常开始伸长的点(图 1 中的点(b),图 2 中的点(f))。对于图 1 的标准 PET 试样,当实验
20 结束且按照 ASTM D882-88 计算 UTS(最终拉伸强度;点(d)) 和 ETB(断裂伸长率;点(e))时,直至样品达到其断裂点才出现伸长(图 1 中的点(c))。对于本发明的脆性膜(图 2),膜在点(f)处开始出现撕裂,此点是标准 PET 膜将开始伸长的点。随着向试样继续施加力,应力/应变曲线快速降低到零应力。在图 2 中,UTD(极限破坏拉伸强度)和 ETD(破坏伸长率)分别表示为点(g)和(h)。
25

下面通过实施例进一步描述本发明。应该理解的是这些实施例仅仅用于说明目的,并不限制本发明的范围。可以在不偏离本发明范围的情况下对细节进行改进。

实施例

30 实施例 1

2150kg 的对苯二甲酸与 500L 的乙二醇和 680L 的 5-钠磺基间苯二甲酸在 1000ppm 乙酸钠、250ppm 的钛酸四异丙酯和 100ppm 乙酸钴

存在下反应，形成在标准酯化反应中的非常低分子量的共聚物。在直接酯化结束后，加入 250ppm 磷酸稳定剂，然后加入 300ppm 的三氧化铋缩聚催化剂。在此阶段也加入 23.5kg 的 18.3% 粘土浆液。进行标准间歇缩聚反应，直至共聚物的固有粘度为约 0.68 为止。

- 5 通过 X-射线荧光分析聚合物，确认磺基间苯二甲酸 5-钠的含量是 4mol%。在最终聚合物中，粘土的量是约 0.15%。聚合物的峰值熔融温度是约 220℃。

加工共聚酯，得到双轴取向的膜。共聚物的干燥粒料通过缝隙式口模挤出，快速在冷却的流涎鼓上骤冷以产生无定形挤出物。然后通
10 过将无定形挤出物按照两步法拉伸来进行取向，其中第一次拉伸沿着纵向，然后沿着横向。在纵向上拉伸膜的操作是在慢速旋转辊和快速旋转辊之间完成的，慢辊的温度是约 67℃，然后用红外辐射照射该膜，使其达到玻璃化转变温度之上的温度。该膜在展幅机的预加热区中加热到约 85℃，然后在横向拉伸步骤中通入到约 110℃ 的展幅机烘箱的
15 拉伸区。在纵向上所用的拉伸度是原始长度的约 3.3 倍，在横向上所用的拉伸度是原始长度的约 3.6 倍。

双轴拉伸膜在尺寸限制下进行热定形，其中使拉伸后的膜通入到展幅机烘箱的结晶区，包括一系列三个相连的烘箱，在这些烘箱中，膜的温度升高到 205℃。前面两个烘箱是约 3.05 米长，第三个烘箱是
20 约 3.40 米长。在三个烘箱的最后区域（约 40cm）中，膜用红外辐射照射。这通过在膜幅内放置三个石英覆盖的中波红外加热器来实现（从 Casso-Solar(Kingswinford, UK) 获得；C+型；操作波长范围是 2.25-6.0 微米；最大输出功率是 50W/平方英寸 (7.75W/cm²)）。IR 加热器在 415-430℃ 基本温度下在其最大功率的 10-15% 下操作。为了达到在膜幅宽度内均匀的温升和进而在膜宽度内的均匀脆性，处于膜幅边缘的两个加热器在 430℃ 的基本温度下操作，位于膜幅中间的加热器在 415℃ 的基本温度下操作。在工艺中的此点，膜幅的宽度是约 1110mm，线
25 速度是约 9.8m/分钟。热定形烘箱的 IR 辐射区对应于这里所述的第二加热区；热定形烘箱的主要部分对应于这里所述的第一加热区。

30 在完成热定形操作之后，将膜在空气中冷却，然后通入下一个工艺阶段，就是修剪已在烘箱中被展幅机夹子夹持过的膜边缘。刚好在与边缘修剪刀接触之前升高膜的温度。这通过将热风鼓风机放置在恰

好位于边缘修剪刀之前的位置以便将膜的边缘局部加热到在膜幅不破裂的情况下能切割脆性膜的温度下来进行，此时的膜温度升高到约50-220℃，优选100-200℃。

- 5 膜的最终厚度是约50微米。使用这里所述的实验程序来分析膜，结果列在下表中。对于每个实验，使用来自膜中心的样品。

UTD (kg/mm ²)		ETD (%)		撕裂初始值 (kg)		收缩率 (%) *		雾度
MD(纵向)	TD(横向)	MD	TD	MD	TD	MD	TD	
6.53	8.01	86.1	106.3	1.61	1.85	-0.28	2.32	16.4

*190℃，5分钟

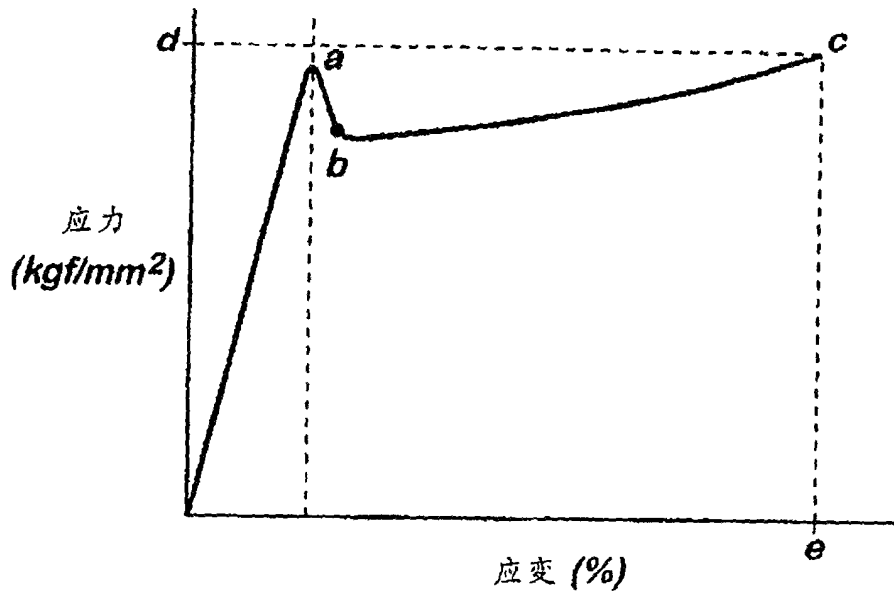


图 1

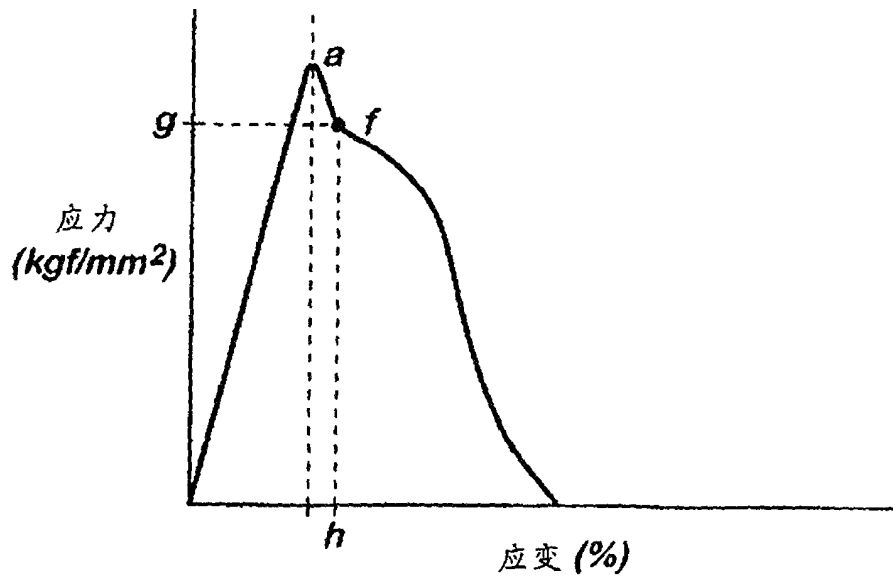


图 2