

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl⁷

B41M 1/30

G03G 7/00 G03G 9/13

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98801939.6

[43]公开日 2000年2月9日

[11]公开号 CN 1244159A

[22]申请日 1998.1.20 [21]申请号 98801939.6

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

[30]优先权

代理人 魏金玺 罗才希

[32]1997.1.22 [33]US [31]787,561

[86]国际申请 PCT/US98/01045 1998.1.20

[87]国际公布 WO98/31549 英 1998.7.23

[85]进入国家阶段日期 1999.7.21

[71]申请人 克里奥瓦克公司

地址 美国南卡罗来纳州

[72]发明人 C·L·徐

权利要求书2页 说明书15页 附图页数0页

[54]发明名称 印刷聚合物薄膜及其制造方法

[57]摘要

一种印刷薄膜，包含：具有表面聚合物层的底材薄膜，该表面层包含熔点和维卡软化点二者至少之一不超过约130℃的热塑性聚合物；以及在该薄膜表面上的聚合物膜形式的印刷图象。该底材薄膜不需要对被印刷表面实行化学和/或氧化打底处理便可进行印刷，而且，在经过热处理之后，表现出优异的保持图象的能力。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种印刷聚合物薄膜，它包含：

a) 包含表面聚合物层的底材薄膜，所述表面聚合物层包含具有的熔点和维卡软化点二者至少之一不超过约 130℃的热塑性聚合物；以及

b) 在所述表面聚合物层上的聚合物膜形式的印刷图象，所述表面聚合物层是未经化学和氧化打底处理的。

2. 权利要求 1 的印刷聚合物薄膜，其中所述热塑性聚合物具有的熔点和维卡软化点二者至少之一不超过约 125℃。

3. 权利要求 1 的印刷聚合物薄膜，其中所述热塑性聚合物包含衍生自己烯的基体单元。

4. 权利要求 1 的印刷聚合物薄膜，其中所述底材薄膜还包含 1 个或多个层合到所述表面聚合物层上的聚合物层。

5. 权利要求 1 的印刷聚合物薄膜，其中所述底材薄膜被承托在片材上。

6. 权利要求 1 的印刷聚合物薄膜，其中所述底材薄膜被封合从而形成一种包装件。

7. 一种印刷聚合物薄膜，主要由下列组成：

a) 包含表面聚合物层的底材薄膜，所述表面聚合物层包含具有的熔点和维卡软化点二者至少之一不超过约 130℃的热塑性聚合物；以及

b) 在所述表面聚合物层上的聚合物膜形式的印刷图象。

8. 权利要求 7 的印刷聚合物薄膜，其中所述热塑性聚合物具有的熔点和维卡软化点二者至少之一不超过约 125℃。

9. 权利要求 8 的印刷聚合物薄膜，其中所述热塑性聚合物包含衍生自己烯的基体单元。

10. 权利要求 7 的印刷聚合物薄膜，其中所述底材薄膜还包含 1 个或多个层合到所述表面聚合物层上的聚合物层。

11. 权利要求 7 的印刷聚合物薄膜，其中所述底材薄膜被承托在片材上。

12. 权利要求 7 的印刷聚合物薄膜，其中所述底材薄膜被封合从而形成一种包装件。

13. 一种制造印刷聚合物薄膜的方法，它包括将聚合物膜图象从加热板转移到底材薄膜表面的步骤，所述薄膜包含的表面聚合物层包含热塑性聚合物，该热塑性聚合物具有的熔点和维卡软化点二者至少之一不超过约 130℃，所述表面聚合物层是未经化学和氧化打底处理的。
5

14. 权利要求 13 的方法，其中所述热塑性聚合物具有的熔点和维卡软化点二者至少之一不超过约 125℃。

15. 权利要求 13 的方法，其中所述聚合物膜图象包含包裹着 1 种或多种颜料的热塑性聚合物。

10 16. 权利要求 15 的方法，其中包裹着 1 种或多种颜料颗粒的所述热塑性聚合物衍生自调色剂，该调色剂包含：

a) 非极性液体；

b) 热塑性聚合物颗粒，它包含许多从颗粒伸出的集合成的纤维，所述纤维能够与其他类似颗粒的类似纤维缠结在一起；

15 c) 电荷调节剂；以及

d) 任选地，用于稳定所述电荷调节剂的电性质的化合物。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述热塑性聚合物颗粒包含的聚合物，包含衍生自己烯的基体单元，并任选地还包含衍生自醋酸乙烯酯的基体单元。

20 18. 权利要求 13 的方法，其中所述热塑性聚合物是均匀的聚乙
烯、低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、包含衍生自己烯和(甲基)丙
烯酸的基体单元的聚合物的金属盐，或者乙烯/醋酸乙烯酯共聚物。

19. 权利要求 13 的方法，其中所述聚合物膜图象是借助静电方法形成的。

说 明 书

印刷聚合物薄膜及其制造方法

发明领域

5 本发明涉及印刷聚合物薄膜，更具体地说，涉及一种带有其上印有聚合物膜图象的聚合物薄膜。

发明背景

在软包装材料(例如，热塑性薄膜及层合物)的印刷中，普遍采用能够快速印刷静止(即，不改变的)图象的技术。包括柔性版印刷在内的这类方法虽然一旦开始，便可在单位时间内生产出数量非常大的图象，但是，它们的调试程序常常是繁琐、费时和成本高昂的。为了试验一种新的图象式样，必须停下整个印刷生产，修改并重新开车。倘若获得的图象与预想的不符，就需要进一步修改。

小批量印刷技术使得印刷厂和它们的客户能够对给定的印刷图象做几乎无限次数的修改，而这一切几乎在瞬间就完成。因此，这类技术对于那些按订单的和/或特种印刷(即，特定的设计、图象、文字等，只需要印有限页数的情况)是理想的，尤其是当涉及一种以上颜色时。此类技术中的一种就是数字印刷，具体的例子，譬如，DCP-1 卷筒纸印刷机(Xeikon；Mortsel，比利时)和 E-Print™ 1000 数字式胶印机(Indigo N.V.；Maastricht，荷兰)。

近年来，小批量印刷方法为适应软包装材料印刷而得到发展，特别是聚合物薄膜的印刷。此种薄膜的典型形式是连续的卷材，而不是不连续的单张。已开发出专门为聚合物薄膜使用设计的新式数字印刷机。此种印刷机的一例便是 Omnisus™ 彩印机(Indigo N.V.)。

尽管已开发出此种薄膜印刷机，但该薄膜的表面层(要印刷的表面)在印刷前还必须打底(底层表面的预处理)。例如，一位作者曾就这项技术评述道，“Indigo 系统虽已用在各种薄膜的印刷上，但是，要提供优良的粘附力，还必须采用表面涂底层或对薄膜表面进行改性。”Podhajny “技术报告：数字印刷揭密”，《Converting Magazine》，1996, 10月, 78页。虽然可采用表面改性技术(例如，火焰或电晕处理、滚筒抛光等)对聚合物薄膜表面进行印刷前的预处理，但是，施涂化学底涂层则用得更为普遍。

通常用于诸如 Omnis™ 彩印机之类数字式彩印机的聚合物薄膜底层物包括：聚酯（3M, St. Paul, 明尼苏达）和取向聚丙烯（Mobil 化学公司, Macedon, 纽约）。但是，这 2 种乃至其他用于此类印刷机的市售薄膜，都要求在印刷前施涂底漆。

使问题变得更加复杂的是，许多聚合物薄膜在最终使用之前尚需经过热处理（例如，热收缩）。此种处理可在热水（如，85°C 或更高）浴、热空气（如，约 140°C 或更高）隧道，或蒸汽隧道中完成。不幸的是，对印刷聚合物薄膜加热常常导致印刷图象与薄膜脱层。这可能是由于夹带的用于软化油墨体系的溶剂降低了油墨对薄膜的附着力所致。附着力的这种降低使得印刷薄膜容易磨损，和/或印刷图象容易转移到其他表面上。严重时，油墨会从底层物上整个掀起。

迄今未见报道过，一种未涂底漆或不经处理的聚合物薄膜底层物，特别是关于，适用于食品包装并能够在即使加热时仍保持与图象良好附着的底层物在彩色印刷生产中的应用。

15 发明概述

扼要地说，本发明提供一种印刷聚合物薄膜，它包括带有表面聚合物层的底材薄膜，以及该表面聚合物层上的聚合物膜形式的印刷图象。该表面聚合物层包含熔点不超过约 130°C 的热塑性聚合物，且未经过化学和氧化打底处理。

20 在另一方面中，本发明提供一种印刷聚合物薄膜，它主要由包含表面聚合物层的底材薄膜，以及该表面聚合物层上的聚合物膜形式的印刷图象组成。该表面聚合物层包含熔点不超过约 130°C 的热塑性聚合物。

25 在又一个方面中，本发明提供一种制造印刷聚合物薄膜的方法。该方法包括将聚合物膜图象从加热板转移到底材薄膜表面的步骤。该底材薄膜包含的表面聚合物层包含熔点不超过约 130°C 的热塑性聚合物。该表面聚合物层未经过化学和氧化打底处理。还提供由这种方法制备的印刷聚合物薄膜。

本发明的底材薄膜可包含一个以上聚合物层，即，可以是多层薄膜。而且，该薄膜还可以被承托在一种片材上，例如在另一聚合物薄膜上。

本发明的薄膜，希望的话，可在其 2 个主表面上都做印刷。第二

表面的印刷也可按照本发明的方法进行，只要该第二表面层也包含 1 种或多种熔点不超过约 130°C，优选不超过约 125°C 的热塑性聚合物。当第二表面层包含或不包含此种聚合物时，也可采用传统的印刷方法。

5 该表面聚合物层的热塑性聚合物可包括：含有衍生自乙烯的基体单元的聚合物（例如乙烯/α-烯烃共聚物、聚乙烯均聚物、低密度聚乙烯（LDPE）、线型低密度聚乙烯（LLDPE）、甚低密度聚乙烯（VLDPE）、超低密度聚乙烯（ULDPE）、乙烯/环状烯烃共聚物、离聚物、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、乙烯/（甲基）丙烯酸酯共聚物以及乙烯/（甲基）丙烯酸共聚物）；含有衍生自丙烯的基体单元的聚合物（如，间同立构聚丙烯及聚丙烯/α-烯烃共聚物）；含有衍生自苯乙烯的基体单元的聚合物（如，聚苯乙烯、苯乙烯嵌段共聚物及苯乙烯/α-烯烃共聚物）；共聚酰胺；共聚聚酯；聚丁二烯；聚（氯乙烯）；聚丁烯等。

15 有关油墨对底材的附着力的传统观念一直是，底材的表面张力对（决定）油墨对给定底材粘附得好坏起着关键的，即便不是基本的，作用。然而，导致本发明的工作表明，构成底材薄膜表面层（即，待印刷的层）的聚合物的熔点（或者某些其他流变性质，如软化点），起着关键的作用。使用熔点（或软化点）不超过约 130°C，优选不超过约 125°C 的聚合物，使得待印刷聚合物薄膜在印刷前不需要首先对薄膜进行
20 氧化改性（如，采用火焰或电晕处理）或者对薄膜进行化学打底处理（如，采取施涂底涂层）。有利的是，该聚合物薄膜的表面层也不需要做任何物理的改变（如抛光）。

25 印刷聚合物薄膜被广泛用于包装工业。印刷薄膜（或由印刷薄膜制成的包装（制品））可找到使用价值的领域包括对食品，如切块及不切块的农产品，红色肉、禽类、熏制及加工肉类的切块，奶酪、烤炙品等食品的包装；预（半）制食品及饮料混合物的包装；宠物食品的包装；透明展示薄膜；检验用包装；防盗包装；以及诸如此类的用途。

下面的定义，除非另行指明，适用于本说明的全文：

30 “聚合物”是指 1 种或多种单体和/或低聚物的聚合产物，并涵盖均聚物、共聚物及三元共聚物等等；

“共聚物”是指通过至少 2 种不同单体的聚合生成的聚合物，并涵盖三元共聚物；

“不均匀的”，当指聚合物时是指分子量及组成分布上具有较宽范围的波动，譬如采用传统的多点(例如，齐格勒-纳塔)催化剂时所获得的；

5 “均匀的”，当指聚合物时是指具有较窄的分子量和组成分布，譬如，采用单点(例如，金属茂或周期表中靠后的过渡金属)催化剂时所获得的；

“软化点”(或“维卡软化点”)，当指热塑性聚合物时是指，聚合物按照 ASTM 1525 规定的程序在荷重下加热时，探针开始刺入的温度，该程序收作本文的参考；

10 “聚烯烃”是指 1 种或多种烯烃的聚合物，这些烯烃可以是线型、支链、环状、脂族、芳族、取代的或未取代的；

“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸；

“(甲基)丙烯酸酯”是指(甲基)丙烯酸的酯；

15 “离聚物”是指所包含的基本单元是衍生自乙烯和(甲基)丙烯酸的聚合物的金属盐；

“密封(剂)层”是指一种涉及薄膜本身的封合(例如，在翼型封合(fin-type seal)中的内层，和在搭接型封合中的外层)，或者与其他层的封合的薄膜层(然而要知道，参与薄膜封合过程的仅为约 10~25 μm 厚的薄膜外层而已)。

20 “结合层”是指主要作用是使 2 个层彼此粘附在一起的任何内层。

“层合”是指将 2 层或更多层薄膜粘合在一起(例如，用粘合剂，或加热并加压)；

25 “底漆”是指一种涂层，通常是聚合物的，被施涂到底材的表面上，旨在提高油墨对底材的粘附力。

“未化学打底”，当指薄膜时，是指没有在表面上施涂单独的底涂层；以及

“未氧化打底”，当指薄膜时，是指未通过将薄膜表面氧化的方法改变其表面。

30 说明用实施例详述

本发明涉及如下发现：某种聚合物薄膜底材不需要首先以某种方式首先对其表面预处理(打底)，就可进行印刷(如，借助静电手段)。

具体地说，一种薄膜，其表面层中构成该层的至少 1 种聚合物的熔点不超过约 130°C，优选不超过约 125°C，可不需要进行表面改性预处理就进行印刷。优选的是，构成该待印表面层的所有聚合物的熔点都不超过约 130°C，优选不超过约 125°C。

正如刚才提到的，本发明直接涉及聚合物薄膜。尽管本发明不直接涉及静电印刷(亦称之为电子照相印刷)，但是，为便于读者理解起见，在此对该技术所涉及的原理和方法做扼要的概述。

在静电印刷中，让光电导图象版(通常为滚筒形式)带上均匀的静电荷，典型的做法是使该版从电晕放电旁穿过。该带电的版随后接受光图象的曝光。该图象选择性地使该图象版放电，从而形成潜在的静电图象。

携带潜在静电图象的图象版接受有机调色剂组合物的处理。调色剂组合物通常(从分开贮存的容器，借助例如压缩空气机构)喂入到非常靠近携带潜在静电图象部分的图象版上。调色剂组合物按照对应于原图象的图形沉积到潜在图象的印迹部分上。

典型的调色剂组合物包含非极性液体、颜料、热塑性聚合物颗粒以及控制电荷(的)化合物(*charge directing compound*)。某些调色剂组合物还包含使控制电荷化合物电性质趋于稳定的化合物。(有关此种调色剂组合物的进一步描述，可参见下文。)未用到的调色剂循环返回以供再用。

含颜料的图案从图象版转移到第二个版，通常称之为“橡皮布”(“blanket”)。该图案能择优转移到橡皮布上的原因在于，带负电的颜料被从高度带负电的图象版排斥到负电荷较少的橡皮布上。在成象版和橡皮布各自均为滚筒形式的情况下，转移过程可通过使图象滚筒以让含颜料图案能接触到橡皮布滚筒的方式滚动来完成。

橡皮布维持在高温。一般地，该温度为约 120°C ~ 135°C。这种高温促使调色剂聚结。具体地说，调色剂组合物的热塑性聚合物颗粒，虽然在室温或稍微提高的温度下不溶于非极性液体，但是当温度高于约 50°C 就变得可溶于其中，故而，当调色剂组合物加热到超过其聚结温度时就开始熔融。通常，这将发生在约 70°C 的温度。随着该熔融(或聚结)的进行，呈上述图象的图案的颜料便被包裹在形成的聚合物薄膜中。

在希望进行单色印刷的情况下，该图象可在这一时刻就立即转移到聚合物薄膜上。然而，在多色印刷中，聚合物图象膜将仍旧呆在橡皮布上，并在发生进一步加工期间一直处于比较粘性的状态。具体地说，图象版再次经历上面所描述的步骤并向其上施加不同颜色的调色剂。在生成该新的潜在图象的过程中，第二色（或下一种颜色）图象，按照与前面相同方式从图象版转移到橡皮布上。该第二（或下一个）图象与第一幅彼此套准。重复该过程，直至所有的颜色全部都转移到橡皮布上。

一旦所有的单色图象都转移到了橡皮布上，整个图象（即，在橡皮布上成形的聚合物膜），就被转移到聚合物薄膜上。在橡皮布为滚筒形式的情况下，要完成这一点，只需要让橡皮布滚筒按照使聚合物膜图象与聚合物薄膜相接触的方式滚动，此时聚合物薄膜保持在橡皮布滚筒附近或与之处于接触的状态。为了在此过程中辅助承托聚合物薄膜，可以在紧贴橡皮布滚筒的下方设置压印滚筒，这样，2个滚筒形成辊隙，聚合物薄膜就从其间穿过。

聚合物膜图象能择优从橡皮布转移到聚合物薄膜上去的原因，可能是由于图象与热塑性聚合物之间的热粘合性。（倘若的确是这种情况的话，此种潜在的粘附能力，可通过选择那些其表面层的一种或多种热塑性聚合物与图象膜的聚合物彼此化学相容或类似的薄膜而得到增强。）在此转移过程中，聚合物膜图象实质上是层合到聚合物薄膜的接受表面上的。聚合物膜图象的厚度在微米数量级。

聚合物膜图象转移到聚合物薄膜的表面上以后，图象迅速冷却并硬化。聚合物薄膜自动前进，以便将薄膜的另一段拖入到辊隙，并准备好接受来自橡皮布滚筒的另一幅图象的转移。

对图象版曝光所使用的典型光图象是数字化的。例如，按数字的方式存储在记录介质（例如，电脑硬盘、软盘、磁带、光盘等等）上的图象可被加载到图象记忆单元中。该单元对信息进行处理，并驱动激光成像器（laser imager），从而创造出准备对图象版曝光的光图象。取出、处理并转移光图象的过程通常借助电脑系统，如 SunTM 工作站，来进行控制。

刚才所描述的整个过程，例如可由 OmniusTM 彩印机来完成。有关此种印刷机的设计和/或操作（或者有关静电成像的一般原理），据信

公开在下列美国专利中，在此将其内容收作本文的参考：

- 5,558,970 (Landa 等人)、5,555,185 (Landa)
5,552,875 (Sagiv 等人)、5,532,805 (Landa)
5,508,790 (Belinkov 等人)、5,426,491 (Landa 等人)
5 5,335,054 (Landa 等人)、5,276,492 (Landa 等人)
5,155,001 (Landa 等人)、4,999,677 (Landa 等人)
4,984,025 (Landa 等人)、4,974,027 (Landa 等人)
4,860,924 (Simms 等人)

本发明优选使用的调色剂组合物通常可归于液体调色剂一类，不过干调色剂也在考虑使用之列。这类调色剂包含非极性液体、热塑性聚合物颗粒、颜料以及控制电荷的化合物。(干调色剂将包含以上的每一种，只是不含非极性液体成分。)某些调色剂还可包含能稳定控制电荷化合物的电性质的化合物。

10 调色剂的非极性液体一般具有至少 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率，及小于约 3.0 的介电常数。通常使用的非极性液体包括脂族烃和轻质矿物油。在脂族烃当中，支链烃是优选的，具体例子是 IsoparTM系列异构石蜡烃(埃克森化学公司，休斯顿，德克萨斯)。

15 调色剂的热塑性聚合物颗粒由这样的聚合物构成，它包含的基本单元衍生自下列物质的 1 种或多种：乙烯、丙烯、醋酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯酸烷基酯(如，丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯等)、对苯二甲酸及对苯二甲酸烷基酯(如，对苯二甲酸丁酯)以及诸如此类。优选的聚合物是那些包含衍生自乙烯和醋酸乙烯酯的基本单元者(如，乙烯/醋酸乙烯酯共聚物)。

20 调色剂的颜料可以是染料(即，液体颜料)或颗粒(即，固体)。有代表性的前者的例子包括单星蓝 (Monastral Blue) B 或 G, 甲苯胺红 (Toluidine Red) Y 或 B, Quindo 品红, 单星绿 B 或 G 等等；而有代表性的后者的例子则包括诸如铁、钴、镍之类金属的氧化物，锌、镉、钡、镁之类金属的铁酸盐，合金，碳黑等等。以所使用的聚合物的量为基准，颜料的用量，对染料来说，为约 10~35 wt%；对颗粒，30 为约 40~80 wt%。

调色剂的控制电荷化合物可以是两性离子化合物(如，卵磷脂)，或者离子化合物(如，长链有机酸的金属盐或其酯，例如石油磷酸

钡)。希望的话，这 2 种类型的控制电荷化合物(即，两性离子和离子的)可一起使用。还有，希望的话，控制电荷化合物还可与帮助稳定该控制电荷化合物的聚合物(如，聚乙烯吡咯烷酮)配合使用。

通常，调色剂组合物按顺序制备，其中先生成聚合物颗粒，再加入控制电荷化合物。第一步涉及，(1)在高温下(例如，90°C)将所选择的 1 种或多种聚合物与增塑剂、颜料以及任选的诸如蜡之类的加工助剂进行混合，直至获得均匀的混合物，增塑剂可以是与后面将要用作非极性液体相同的材料或不同的材料；(2)冷却该混合物，直至它变硬，然后将其切成条状；以及(3)在非极性液体中湿研磨该条状物，使之形成带有纤维状附属物的颗粒。如此制备的含纤维颗粒中的绝大部分优选具有不超过 1~2 μm 的直径。聚合物-非极性液体的混合物，通过加入非极性更强的液体，稀释到要求的浓度(一般约 1.5% 固体)。

控制电荷化合物则用另外的一定体积的非极性液体稀释，然后，将其递增地加入到聚合物颗粒在非极性液体中的稀淤浆中，直至达到要求的电导率。于是，该共混物便可用作调色剂组合物了。

优选的调色剂是 ElectroInk™ 系列调色剂(Indigo 有限公司，Rehovot，以色列)。有关这类调色剂的组成、各个成分和/或制造商，据信，公开在例如下列美国专利中，在此将其内容收作本文的参考：

4, 794, 651(Landa 等人)、4, 842, 974(Landa 等人)

20 5, 047, 306(Almog)、5, 047, 307(Landa 等人)

5, 192, 638(Landa 等人)、5, 208, 130(Almog 等人)

5, 225, 306(Almog 等人)、5, 264, 313(Landa 等人)

5, 266, 435(Almog)、5, 286, 593(Landa 等人)

5, 300, 390(Landa 等人)、5, 346, 796(Almog)

25 5, 554, 476(Landa 等人)、5, 407, 771(Landa 等人)

在描述了实施本发明所使用的机器和方法之后，现在，将注意力转向印刷接受介质，即，薄膜上。

包含 1 种或多种热塑性聚合物的薄膜在整个包装工业中被广泛用作各种各样的目的。单层薄膜是最简单的，顾名思义，仅涉及单层的聚合物层。

因性能可根据需要随意调整，故应用范围更广的是具有 2 或更多层彼此粘合或层合在一起的薄膜。此种多层薄膜可包括：对 1 种或多

种气体的透过率高或低的层(例如聚(偏二氯乙烯), 据知可提供阻隔氧气的能力, 而聚(苯乙烯-丁二烯)据知具有优良的氧气透过性能); 含高弹性模量因而能提供强度的层; 热封合层; 结合层; 以及各种不同的其他层, 这些层提供的多层薄膜具有1种或多种特殊的性能。薄
5 膜的这1个或多个层可包含1种或多种辅助剂, 如防粘连剂、防雾剂、颜料、抗静电剂、表面活性剂等等。

不论聚合物膜是单层或是多层, 在通过印刷机时, 都可将其承托在片材上。(许多多层薄膜本身足够结实, 不需要此种附加的支撑, 然而, 本发明不限于那些具有如此强度的薄膜。)有用的片材包括,
10 其他聚合物薄膜、纸、织物、带状物、箔材等等。准备在其上施加印刷图象的聚合物薄膜可粘附到这些支撑片材上。

前面已经提到, 准备在其上印刷的聚合物薄膜通常要接受表面处理, 以便为接受油墨做好准备。典型的氧化处理包括电晕放电处理、火焰处理和冷等离子体处理。化学处理涉及在聚合物薄膜印刷之前在其上施涂迥然不同的底涂层。(也有采用对薄膜表面进行抛光的。)不管采用何种处理, 都会给印刷生产增加额外的、加重成本负担的步骤并对薄膜的其他有用性能产生负面影响。
15

本领域技术人员迄今为止一直沿袭着对准备进行静电印刷的薄膜表面打底的做法, 而整个行业也一直围绕着打底薄膜的制造和供应来发展。然而, 导致本发明的研究证明, 某些薄膜可以不需要经过打
20 底处理步骤就直接进行静电印刷。

传统的观念一直认为, 油墨(即, 调色剂)对薄膜表面的粘附力主要取决于表面张力(于是就出现了上面所描述的通过电晕放电或火焰处理对薄膜表面进行改性的做法)。根据导致本发明的研究, 薄膜表
25 面层(即, 准备接受印刷图象的层)中1种或多种聚合物的流变特性, 看来具有起码同等的重要性。

根据本发明, 不经打底的聚合物薄膜就可以接受聚合物膜图象(譬如采用象上面所描述的静电技术生产的), 只要该薄膜的表面层包含1种或多种熔点不超过约130°C, 优选不超过约125°C的热塑性聚合物即可。在聚合物薄膜是多层薄膜的情况下, 表面层就是那个最终接受印刷图象的外层; 倘若2个外层都准备印刷上图象, 则二者均视为用于本发明目的的表面层。
30

由于绝大多数聚合物不具备(象结晶固体所具有的)明显的熔点，故本领域技术人员遵守着某些惯例。例如，一种测定聚合物某些性质的常用方法，就是采用差示扫描量热仪(DSC)。在采用 DSC 进行分析时，许多聚合物显示出几个对应于不同熔点或吸热的峰值。为方便和清楚起见，将最高的该吸热峰的中点列为该聚合物的熔点。

熔点不超过约 130℃，优选不超过约 125℃的热塑性聚合物当中，许多聚合物含有衍生自乙烯、丙烯和/或苯乙烯的基体单元。包含衍生自乙烯的基体单元的那些是特别优选的。此种包含衍生自乙烯的基体单元的聚合物中，有代表性的例子包括但不限于，乙烯/ α -烯烃共聚物、聚乙烯均聚物、LDPE、LLDPE、VLDPE、ULDPE、乙烯/环状烯烃共聚物、离聚物、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸酯共聚物以及乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物。包含衍生自丙烯的基体单元的聚合物中，有代表性的例子包括但不限于，间同立构聚丙烯和聚丙烯/ α -烯烃共聚物。包含衍生自苯乙烯的基体单元的聚合物中，有代表性的例子包括聚苯乙烯(不具有熔点的非结晶聚合物)、苯乙烯嵌段共聚物以及苯乙烯/ α -烯烃共聚物。其他可能有用的聚合物包括共聚酰胺、某些共聚聚酯、聚丁二烯、聚(氯乙烯)以及聚丁烯。

为解释下面实施例中所看到的结果而提出的一种假说是，聚合物薄膜的表面层中的聚合物，在接触到通常维持在约 120℃ ~ 约 135℃ 温度的上述印刷机的橡皮布时，将发生轻微的形变或流动。当聚合物膜图象从橡皮布转移到聚合物薄膜上时，受热变软的表面层很容易接受聚合物膜图象的“层合”。

根据这样的假说，本领域技术人员可以看出，聚合物的熔点可能并非总是关键因素。例如，尤其是涉及到非结晶聚合物时，玻璃化转变温度是潜在的关键因素。或者，聚合物的软化点才是关键性的。因此，那些软化点低于约 130℃，优选不超过约 125℃的聚合物也是潜在可用于本发明的。在聚合物共混物的情况下，软化点可能是比熔点更方便的潜在实践指南。但是，经验证明，对于大多数聚合物薄膜来说，表面层中 1 种或多种聚合物的熔点是关于它是否可用于本发明的可靠指标。

基于上述，本领域技术人员可以看出，将下限放在潜在有用的聚合物的熔点上是有问题的，如果不是有害的话。比方说，倘若橡皮布

的操作温度降低到正常温度范围(即, 约 120°C - 135°C)以下, 表面层包含熔点非常低的聚合物的薄膜--即, 倘若不降低到如此程度, 就很可能在印刷过程中变得过分发粘的薄膜--仍旧是有用的。正如前面所述, 虽然不希望不恰当地拘泥于特定的理论, 但是, 热性能, 据信, 在确定何种聚合物能与不能用于本发明上起着重要的作用。除熔点和玻璃化转变温度之外, 聚合物的分子量也会影响到流变特性。例如, 高分子量的, 或者经过了交联的低熔点聚合物, 可能在较高的橡皮布温度设定值下是有用的。然而, 熔点至少约 65°C, 优选至少约 75°C, 更优选至少约 85°C, 最优选至少约 90°C 的聚合物, 据信, 是特别有用的。

除了发现某些聚合物薄膜可以不需要预先打底就进行印刷之外, 导致本发明的工作还令人惊奇地展示, 此种薄膜还显示出在热处理时保持该图象的倾向。正如上面所提到的, 许多用于包装工业的聚合物薄膜在最终用途之前要经过热收缩处理(例如, 借助经由热水浴或蒸汽通道通过)。在按照上述方法处理时, 图象从薄膜上脱落的现象未发现易于发生。不经预先打底的薄膜不但可以印刷, 而且还能在热处理时保持住印刷图象的事实, 乃是本发明出人意料和意义重大的优点。

20 经过印刷之后, 该聚合物薄膜可接受进一步的加工。例如, 可将 1 个或多个保护层(即, 一种机械损伤层)层合到(例如, 借助热或粘合剂)该印刷后的薄膜上, 从而创造出封套的印刷产品。替代地, 可将 1 个或多个能为整个结构提供有用性能的聚合物层(例如, 氧气阻隔层)层合到印刷后的聚合物薄膜上。

25 还有, 希望的话, 该印刷的聚合物薄膜通过形成 1 个或多个封堵结构还可转化为(在线或离线地)包装件。在印刷薄膜是管状的情况下, 只需形成或施加一个底部封堵, 就创造出用来装给定产品的袋子。在印刷薄膜不是管状形式的情况下, 可添加多个封堵, 从而形成具有各种各样几何形状的包装件。(例如, 封合可通过, 诸如典型的热合设备来形成, 而施加夹子或施加粘合剂, 则也可提供替代的封堵手段。)

30 本发明的各个方面将通过下面的实施例做进一步的说明。在这些实施例中给出的特定材料及其用量, 乃至其他条件和细节不应被用来

限定本发明。

实施例

几种聚合物薄膜在 Indigo E-Print™ 1000 彩印机(纸张印刷用彩印机, Indigo 有限公司制造), 按照 Omnipress™ 彩印机(薄膜印刷用彩印机)所提供的说明进行印刷, 以便模拟在后者上将会发生的印刷过程。这些薄膜的结果在实施例 1~4 中给出。

随后, 若干未经打底的聚合物薄膜按类似的方式进行印刷, 这次, 在 Omnipress™ 彩印机上进行, 这些薄膜的结果在实施例 5~14 中给出。

对印刷后热处理之前及之后的 2 种多层管状材料的性能分别做了测定, 结果在实施例 15~18 中给出。

实施例 1~4

取自 4 种表面张力不同的薄膜试样片, 按照模拟 Omnipress™ 彩印机中所经历的条件, 从 E-Print™ 1000 印刷机上通过。试验了未经处理的薄膜, 以及已用 Topaz™ 底漆(Indigo 有限公司)打底的薄膜。测定了薄膜接受印刷图象的能力, 以及印刷图象对这些薄膜的粘附力。

后一种性能的测定方法包括: 在印刷图象上贴上一条压敏胶粘带(PSA), 随后揭下, 看看图象是否还呆在薄膜上。结果按照“好”、“差”或“不合格”的等级在下面给出。

在下面给出的表中, 对下列带有或不带底漆的聚合物薄膜进行了试验:

1. EG™ 聚对苯二甲酸乙二醇酯(Ameritape 公司, North Bergen, 新泽西)

2. Capran™ 偏氯纶涂层尼龙(联合信号公司, Morristown, 新泽西)

3. 带有聚丙烯表面层的 Cryovac™ 多层成形薄膜(W. R. Grace & Co., Duncan, 南卡罗来纳)

4. 带有均匀乙烯/辛烯共聚物外层的 Cryovac™ 多层薄膜(W. R. Grace & Co.)

表 1

样品号	表面张力 (dyn)	表面层熔 点(℃)	未打底		打底	
			印刷	粘附力	印刷	粘附力
1	54	265	差	不合格	好	好
2	38	225	差	不合格	好	好
3	<32	161	不合格	—	差	不合格
4	<32	100	好	好	好	好

从表 1 的数据可以看出，唯有实施例 4 的未打底薄膜通过了粘附力试验。还有，这些数据，不能清楚地确立印刷适性与表面张力的关系。

5 实施例 5~14

10 种未处理的(即，未打底)薄膜从 *Omnium™* 一次通过式彩印机通过，以测定印刷适性。这些薄膜是：

5. *Escorene™ LD-318.92* 乙烯/醋酸乙烯酯共聚物(埃克森)

6. *XU59220.01*, 一种均匀的乙烯/辛烯共聚物(Dow)

10 7. *PE-1042CS5* 低密度聚乙烯(Rexene Products, Dallas, 德克萨斯)

15 8. *Dowlex™ 2045.03* 线型低密度聚乙烯(Dow)

9. *Escorene™ PD-9302* 丙烯/乙烯共聚物(埃克森)

10. *Escorene™ PD-3345* 聚丙烯(埃克森)

11. *Affinity™ PL 1140* 均匀聚乙烯(Dow)

12. *Affinity™ PL 1850* 均匀聚乙烯(Dow)

13. *Escorene™ LD 409.09* 低密度聚乙烯(埃克森)

14. *Surlyn™ 1705* 离聚物(杜邦, Wilmington, 达拉维尔)

对薄膜接受印刷图象的能力做了测定，结果在下面以“合格”或“不合格”给出。对于那些能够印刷的薄膜，又测定了其保持与印刷图象粘附的能力(采用实施例 1~4 中所描述的 PSA 胶粘带试验)，结果在下面按“好”、“可接受”或“差”给出。

表 2

样品号	熔点(℃)	印刷适性	粘附力
5	98	合格	差
6	100	合格	可接受
7	112	合格	差
8	123	合格	差
9	139	不合格	--
10	161	不合格	--
11	102	合格	好
12	98	合格	好
13	112	合格	差
14	98	合格	好

从表 2 的数据可以看出，那些熔点低于约 130℃ 的聚合物薄膜，即使不存在化学或氧化打底步骤的情况下，也可以在其上进行印刷。
5 那些熔点高于约 130℃ 的，则无法在其上成功地印刷。

从这些数据，不能确立任何有关粘附力的趋势。

实施例 15~18

一种其上带有熔点为 94℃ 的均匀乙烯/辛烯共聚物的表面层的 Cryovac™ 多层管状材料 (W. R. Grace & Co.)，经过印刷，然后测定在以约 1.07 m/min (35 英寸/分) 的速度通过 99℃ (210°F) 热水通道前 (实施例 15) 和后 (实施例 16) 的油墨粘附力 (采用实施例 1~4 中所描述的 PSA 胶粘带转移试验)。

一种其上带有乙烯/醋酸乙烯酯共聚物与 LLDPE 的共混物的表面层的 Cryovac™ 多层管状材料 (W. R. Grace & Co.)，也经过印刷，然后试验按照上一段规定的方式通过热水通道前 (实施例 17) 和后 (实施例 18) 的油墨粘附力。

结果载于下表 3 中，其中图象粘附力按照“差”、“可接受”、“好”及“极佳”的等级进行评定。

表 3

样品号	粘附力
15	好
16	极佳
17	好
18	极佳

表 3 的结果显示，聚合物膜图象对聚合物薄膜的粘附力，在印刷薄膜经过热处理之后，竟然令人惊奇地得到改善，同样的情况在薄膜接受热收缩期间也势必会发生。

5 各种各样不偏离本发明范围和精神的改进和变换，对于本领域技术人员至此已是显而易见。本发明不受这里所给出的说明用实施方案的不恰当限制。