



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90109277.0

[51] Int.Cl⁵

B32B 27/08

[43] 公开日 1991年5月29日

[22] 申请日 90.11.15

[30] 优先权

[32] 89.11.15 [33] GB [31] 8925785.1

[71] 申请人 帝国化学工业公司

地址 英国英格兰伦敦

[72] 发明人 理查德·安东尼·马布劳 戴维·沃尔

迈克尔·理查德

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 卢新华

B29D 9/00

说明书页数: 18 附图页数: 1

[54] 发明名称 多层复合薄膜

[57] 摘要

本文介绍一种多层复合薄膜,包括聚合物材料的基质层,在其一个面上是热封性聚酯层,在其另一个面上是热固性丙烯酸树脂衬里层。衬里层以不连续涂层为佳。热封层可以选择性地涂以防粘层,其中以聚氨酯树脂层为佳。

< 12 >

权 利 要 求 书

1. 一种多层复合薄膜，包括聚合物材料的基质层，在其一个面上是聚酯热封层，在其另一个面上是衬里层，其特征是所述衬里层包括热固性丙烯酸树脂。

2. 权利要求 1 中的薄膜，其中热封层包括线性共聚聚酯。

3. 权利要求 2 中的薄膜，其中共聚聚酯包括对苯二甲酸乙二醇酯和间苯二甲酸乙二醇酯的共聚物。

4. 上述权利要求的任何一项所述薄膜，其中丙烯酸树脂包括甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/丙烯酰胺或者甲基丙烯酰胺的三元共聚物。

5. 上述权利要求的任何一项所述薄膜，其中所述衬里层是不连续涂层。

6. 上述权利要求的任何一项所述薄膜，其中所述薄膜附加一层防粘层。

7. 权利要求 6 的薄膜，其中防粘层包括聚氨酯树脂。

8. 权利要求 7 的薄膜，其中聚氨酯树脂包括下列物质的反应产物：

(i) 有机聚异氰酸酯，

(ii) 异氰酸酯-活性聚二烷基硅氧烷

(iii) 聚合多元醇。

9. 上述权利要求的任何一项所述薄膜，其中所述基质层包括聚对苯二甲酸乙二醇酯的双向取向薄膜。

10. 多层复合薄膜的生产方法：形成聚酯基质层，在其第一个面上施以可热封的聚酯层，在其另一个面上施以聚合物衬里层，其特征是所述衬里层包括热固性丙烯酸树脂。

多层复合薄膜

本发明述及聚合物薄膜，特别是可以热封的多层复合膜。

众所周知，聚合物薄膜的操作特性通常较差，这一特性有可能造成薄膜不能顺利地绕入卷筒和通过加工设备。对于含填料很少或者不含填料的透明薄膜来说这个问题更为尖锐。解决这个问题的方法之一是在透明的基膜上涂上一层薄薄的含有填料的物质，这层物质可以作为防粘剂而不显著降低复合薄膜的透明度。美国专利NO. 4, 533, 509叙述了这种类型的聚酯薄膜。

英国专利NO. 1, 465, 973描述了由一层透明的均聚酯和一层透明的共聚聚酯组成的复合聚酯薄膜。共聚聚酯可以用作热封层。因而有可能通过在不含填料的基质聚酯薄膜上覆盖一层薄薄的含有填料的共聚聚酯的方法生产透明的热封性薄膜。

然而，在某些应用场合下，人们不希望热封层中含有滑爽剂。

因此，本发明提出了一种多层复合薄膜，该薄膜包括聚合物材料基质层，在其一个表面上是可以热封的聚酯层，另一个面上是一层热固型的所述衬里层，所述衬里层包括丙烯酸树脂。

本发明还提出了一种生产多层复合薄膜的方法，该方法是形成聚合物基质层，在其第一个面上覆盖热封型的聚酯层，在第二个面也就是背面上覆盖一个衬里层，该衬里层包括热固型的丙烯酸树脂。

根据本发明，多层复合薄膜的基质层可以由任何一种可以成膜的合成聚合物材料形成，合适的热塑性材料包括：1-链烯的均聚物或共聚物，例如乙烯、丙烯和1-丁烯；聚酰胺；聚碳酸酯；特别是合成线形

聚酯，该聚酯可以由一种或多种二羧酸或者它们的低级烷基（多至6个碳原子）二酯，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，丁二酸，癸二酸，己二酸，壬二酸，4,4'-联苯二甲酸，六氢化对苯二甲酸，或1,2-双对羧基苯氧乙烷（任选含有一元羧酸，如三甲基乙酸）与一种或者多种二元醇，特别是脂肪族二元醇，例如，乙二醇，1,3-丙二醇，1,4-丁二醇，新戊二醇和1,4-环己烷二甲醇缩聚而成。特别值得一提的是聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜，尤其是经过连续双向垂直拉伸从而已经双轴取向的薄膜，典型的拉伸温度是70~125℃，能热固化更好，典型的热固化温度是150~250℃，例如英国专利838708号所述。

基质层也可以包括聚芳醚或其硫代类似物，特别是聚芳酮醚，聚芳砜醚，聚芳醚基酮醚，聚芳醚基砜醚，或者是它们的共聚物或硫代类似物。这些聚合物的例子在欧洲专利申请1879号，欧洲专利申请184458号和美国专利申请4008203号中已公开，英国化学工业公司产品目录通报中以STABAR商标销售的聚合物特别适用于作基质材料。也可以采用这些聚合物的混合物作基质材料。

合适的热固树脂基质材料包括：加聚树脂，例如丙烯酸树脂、乙烯基树脂、二马来酰亚胺树脂和不饱和聚酯树脂；缩甲醛树脂，例如甲醛与脲、三聚氰胺或酚的缩聚物；氰酸盐树脂；功能化的聚酯；聚酰胺或聚酰亚胺。

根据本发明，用于生产多层复合薄膜的聚酯基质薄膜可以是非取向的，也可以是单轴取向的，但通过在膜平面内双向垂直拉伸而双轴取向的薄膜更好，因为它可以取得满意的机械性能和物理性能。通过下述方法可以产生同步双轴取向：挤出热塑性聚酯管，随后骤冷，再加热，然后内部通入压缩气体进行膨胀而产生横向取向，同时以一定的速度拉伸而产生纵向取向。顺序拉伸可以用展幅机，先将热塑性基质材料挤压

成平面型材，随后先在一个方向上拉伸，然后在另一相互垂直方向上拉伸。一般地，先纵向拉伸较好，也即通过薄膜拉伸机向前拉，然后再横向拉伸。拉伸后的基质薄膜最好在玻璃化温度以上尺寸受限的情况下进行热定形处理从而使尺寸稳定化。

本发明要求聚酯薄膜基质是透明的，可见光的散射透射率（雾度）小于3.5%较好，小于1.5%更好，测量方法根据美国材料试验标准(ASTM) D 1003。

适合的热封层包括聚酯树脂，特别是由一种或者多种二元芳香羧酸，例如，对苯二甲酸、间苯二甲酸、六氢化对苯二甲酸与一种或者多种二元醇，例如，乙二醇、二甘醇、三甘醇、新戊二醇制得的共聚聚酯。典型的具有令人满意的热封性的共聚聚酯是对苯二甲酸乙二醇酯和间苯二甲酸乙二醇酯的共聚物，特别是摩尔比为50~90摩尔%的对苯二甲酸乙二醇酯和相应50~10摩尔%的间苯二甲酸乙二醇酯的共聚聚酯。优选的共聚聚酯含65~85摩尔%对苯二甲酸乙二醇酯和25~15摩尔%间苯二甲酸乙二醇酯，尤以对苯二甲酸乙二醇酯与间苯二甲酸乙二醇酯的摩尔百分比约82%：18%的共聚聚酯为佳。

可以用惯用的技术在基质层上形成热封层，——例如，将聚合物浇铸在预成形的基质层上，但用共挤出法制复合片材（基质层和热封层）更为方便，即可以通过独立的多孔塑模的小孔分别同时共挤出膜层，随后仍然处在熔融状态的膜层相互粘在一起，也可通过更好的方法，即单道共挤出：在通向塑模的途中各个聚合物融体首先合并，随后在保证融体流线流层不互相混合的条件下，从塑模的小孔共挤出，从而获得复合片材。

拉伸共挤出片材可以使基质材料的分子取向，若能热固化更好。一般地，拉伸基质层将会导致热封性聚合物部分结晶，因而聚合物最好在尺寸限制条件下进行热固化，适当选择固化温度从而获得期望的热封层

形态。因此，通过在低于热封性聚合物的结晶熔融温度下热固化，并允许或者使得复合物冷却，热封性聚合物将基本上保持晶状。可是，在高于热封性聚合物的结晶熔融温度下进行热固化，该聚合物基本上呈现非晶形。可以方便地在 175 ° ~ 200 °C 范围内对聚酯基质与共聚聚酯的热封层形成的复合片材进行热固化，获得的热封层基本上呈晶态，在 200 ~ 250 °C 范围进行热固化获得的热封层基本上呈非晶形。基本非晶态热封层较好。

热封层的厚度可以在一个很大的范围内变化，但一般不超过 50 微米，在 0.5 ~ 25 微米的范围内较好，0.5 ~ 10 微米更好。

根据本发明，多层复合薄膜的衬里层包括丙烯酸树脂。适合的聚合物包含至少有一种单体是从丙烯酸酯衍生而来的，特别是其烷基酯，其中，烷基至多可以含 10 个碳原子，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、己基、2-乙基己基、庚基和正辛基。由丙烯酸烷基酯例如丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯与甲基丙烯酸烷基酯衍生而来的聚合物较好，含有丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯单体的聚合物最好。丙烯酸酯单体的比例最好是 30 ~ 65 摩尔%，甲基丙烯酸酯单体的比例最好是 20 ~ 60 摩尔%。

其他适用于制备衬里层聚合物树脂的单体（这种单体最好作为任选的附加单体与丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯以及它们的衍生物共聚）包括丙烯腈，甲基丙烯腈，卤代丙烯腈，卤代甲基丙烯腈，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N-羟甲基丙烯酰胺，N-羟乙基丙烯酰胺，N-羟丙基丙烯酰胺，N-羟甲基甲基丙烯酰胺，N-羟乙基甲基丙烯酰胺，N-甲基丙烯酰胺，N-叔丁基丙烯酰胺，甲基丙烯酸羟乙酯，丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯缩水甘油酯，甲基丙烯酸二甲氨基乙酯，亚甲基丁二酸，亚甲基丁二酸酐和亚甲基丁二酸的半酯。

衬里层聚合物的其他任选单体包括乙烯酯，例如乙酸乙烯酯，氯

乙酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯； 乙烯吡啶； 氯乙烯； 1,1-二氯乙烯； 马来酸； 马来酸酐； 苯乙烯和苯乙烯的衍生物， 如氯乙烯基苯， 羟基苯乙烯和烷基苯乙烯， 其中烷基含 1~10 个碳原子。

一种较好的衬里层聚合物由下列三种单体衍生而来： 35~60 摩尔% 丙烯酸乙酯 / 30~55 摩尔% 甲基丙烯酸甲酯 / 2~20 摩尔% 甲基丙烯酰胺。

衬里层聚合物的分子量可以在较大范围内变化， 但在 40,000 到 300,000 范围内较好， 在 50,000 到 200,000 范围内更好。

必要时， 衬里层组合物可以含有一定量的起交联作用从而改善衬里层与基质层的粘结力的交联剂。 另外， 如果交联剂能够内交联更好， 因为这样可以防止溶剂渗透， 适合的交联剂可包括环氧树脂， 醇酸树脂， 胺的衍生物如六甲氧基甲基三聚氰胺， 和 / 或胺类（例如三聚氰胺， 二嗪， 脲， 环亚乙基脲， 环亚丙基脲， 硫脲， 环亚乙基硫脲， 烷基三聚氰胺， 芳基三聚氰胺， 苯并三聚氰二胺， 三聚氰二胺， 烷基三聚氰二胺和芳基三聚氰二胺） 与醛类（如甲醛） 的缩合产物。 一种有用的缩合物是三聚氰胺与甲醛的缩合产物。 该缩合产物可以任选地烷氧基化。 交联剂的用量最好不超过涂层组合物中聚合物用量的 25%（重量）。 还可优选采用催化剂来促进交联剂的交联作用。 较好的三聚氰胺缩甲醛的交联催化剂有氯化铵， 硝酸铵， 硫氰酸铵， 磷酸二氢铵， 硫酸铵， 磷酸氢二铵， 对甲苯磺酸， 与碱反应后稳定了的马来酸， 对甲苯磺酸吗啉。

衬里层组合物的聚合物通常是水不溶的， 然而含水不溶聚合物的涂料组合物可以以水分散液或者溶解在有机溶剂中的溶液形式涂在聚合物基质层上。 涂料介质可以用在已经取向的基质层上。 可是， 涂料介质在拉伸前或者在拉伸过程中使用更好。

尤其衬里层介质在基质层的两次双向拉伸（纵向和横向） 之间涂到基质层上特别好。 这种连续拉伸和涂覆特别适用于已经涂覆过的线性聚

酯基质层，例如涂覆过的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜，该基质层首先经过一系列的转动辊筒进行纵向拉伸，涂覆，然后在展幅机上横向拉伸，最后再热固化一下更好。

通过任何适合的常用涂覆技术例如浸涂、珠涂，回转辊涂或狭孔涂均可以将衬里层组合物以水分散液或者有机溶剂的溶液形式涂覆到在聚合物膜上。

衬里层组合物以水分散液的形式用于聚合物基质层上较好。在涂覆过的薄膜及其随后的拉伸和/或热固化过程中加上一定的温度有利于水介质或者溶剂（如果是溶剂组合物的话）的干燥，需要时，还可以凝结成连续均一的涂层。可交联的衬里层组合物还可以在这种拉伸和/或热固化温度下交联。

为了得到连续的涂层，用于聚合物膜上的衬里层的涂覆量应该在0.1~10毫克/平方分米范围内，0.1~2.0毫克/平方分米更好，连续的衬里层可以改善薄膜的滑脱性和随后涂覆的涂层、墨层和漆层与基膜的粘结力。衬里层的表面处理，例如火焰处理，离子轰击，电子束处理，紫外光处理或者更好的电晕放电处理可以改善随后所用的墨层和漆层的粘结力，但还不能够提供令人满意的粘结力。

利用高频高压发生器（输出功率1~20千瓦，容量1~100千伏较好）在常压、常用设备上就可以进行较好的电晕放电处理，当绕在绝缘支承辊筒上的薄膜以每分钟1.0~500米的线速度通过放电场时就可以方便地进行放电处理。放电电极可以放在离移动的薄膜表面0.1~10.0毫米处。

直接施于涂层表面的一系列涂料、墨剂和漆可以获得满意的粘结力而不需要任何象电晕放电之类的表面预处理。不需要电晕放电处理而能提供足够粘结力的衬里层的例子包括由下列单体衍生的三元聚合物：丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酰胺或者甲基丙烯酰胺，摩尔比大约

分别是46/46/8 较为有利。

不连续衬里层可以改善薄膜的滑脱性，当涂料用量是0.01~0.2 毫克/平方分米，特别是0.03~0.1 毫克/平方分米时，施于聚合物薄膜上的衬里层是较好的不连续涂层。施于薄膜表面改善了薄膜滑脱性的不连续衬里层的例子包括从下列单体衍生的三元聚合物：丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酰胺或者甲基丙烯酰胺，摩尔比大约分别是46/46/8 时较为有利。

一定量的涂料可能产生连续涂层也可能产生不连续涂层，这取决于所用的聚合物的种类、涂料组合物的成份、涂覆方法和干燥条件。

在衬里层沉积于聚酯基质层之前，如果需要的话，可以对暴露的基质层表面进行化学或者物理的表面处理从而改进基质与衬里层的粘接力。简便而有效的较佳处理方法是使暴露的基质层表面受高压电的作用并伴随电晕放电。此外，基质层可以用公知的含有溶剂或者对基质层聚合物有溶胀作用的试剂来预处理。特别适用于聚酯基质层处理的上述试剂的例子包括溶解于一般有机溶剂中的卤代苯酚溶液，例如对-氯-间甲苯酚、2,4-二氯苯酚、2,4,5-或者2,4,6-三氯苯酚或者4-氯间苯二酚的丙酮或甲醇溶液。

虽然衬里层的厚度以不小于基层厚度的0.001%也不大于基层厚度的10% 为佳，但基层与衬里层的厚度比可以在很大的范围内变化。实际上，对于连续涂层，衬里层的厚度至少需要0.01微米，并且最好不超过约1.0 微米。对于不连续涂层，衬里层的厚度以小于0.01微米为好。

根据本发明，多层复合薄膜的各层可以方便地加入任何聚合物薄膜加工中常用的添加剂。因而，象染料、颜料、发泡剂、润滑剂、抗氧化剂、抗结块剂、表面活性剂、滑脱助剂、光泽改进剂、降解助剂、紫外光稳定剂、粘度调节剂和分散稳定剂试剂可以适当地混合在基质层、热封层和/或衬里层中。添加剂必须使多层复合薄膜的总光雾度（测量方

法如前所述) 不超过3.5%，以不超过1.5%更好。衬里层可以包含特种填料，例如小粒径的二氧化硅。如果在衬里层中使用填料，则填料的量不应超过聚合物量的50%(重量)，填料的尺寸不应超过0.5微米，不超过0.3微米更好，0.005~0.2微米最好。衬里层中不含填料更为可取。

必要时，本发明的多层复合薄膜可以包含一附着在垫封层上的防粘层。防粘层含有聚氨酯防粘树脂较好，特别是含有下列物质反应产物的聚氨酯树脂更好：

- (i) 有机聚异氰酸酯，
- (ii) 异氰酸酯-活性聚二烷基硅氧烷，
- (iii) 聚合多元醇。

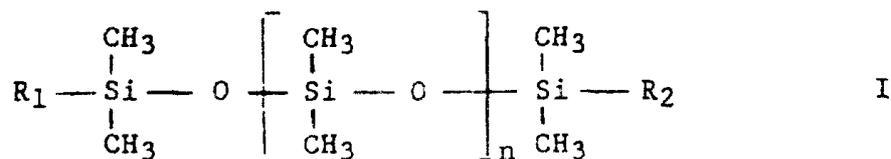
聚氨酯防粘介质的有机聚异氰酸酯成份可以是脂肪族的，环脂肪族的，芳基脂肪族的或者芳香族的聚异氰酸酯。适当的聚异氰酸酯例子包括二异氰酸乙二醇酯，1,6-六亚甲基二异腈酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯，环己烷-1,4-二异氰酸酯，4-4'-二环己基甲烷二异氰酸酯，对-二甲苯二异氰酸酯，1,4-亚苯基二异氰酸酯，2,4-甲苯二异氰酸酯，2,6-甲苯二异氰酸酯，4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯，2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯，聚亚甲基聚苯聚异氰酸酯类和1,5-萘二异氰酸酯。可以使用聚异氰酸酯的混合物，也可以使用加进聚氨酯，脲基甲酸酯，脲，缩二脲，碳化二亚胺，脲亚胺(uretonimine)或者异氰脲酯的残余物而改进的聚异氰酸酯。

异氰酸酯与聚二烷基硅氧烷的反应产物可以是单官能团，但含有至少两个异氰酸酯反应官能团时较为有利。

含有1~6个碳原子的烷基，特别是甲基的聚二烷基硅氧烷已经公开。这些聚二烷基硅氧烷包括具有至少两个异氰酸酯反应基团的聚二甲基硅氧烷，这些反应基团选自：羟基，巯基，伯氨基，仲氨基和羧基。聚二烷基硅氧烷可以是线型的，例如每端具有一个羟基的二醇，也可以

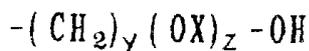
是分支的，它所含的三个或者多个异氰酸酯反应基团可以在分子的两个端上，也可以全部集中在一个端点上。

合适聚二甲基硅氧烷的例子包括式 I 的二醇和式 II 的三醇，式 I 如下：



其中：n 是 0~100 的整数，1~50 较好，10~20 更好。

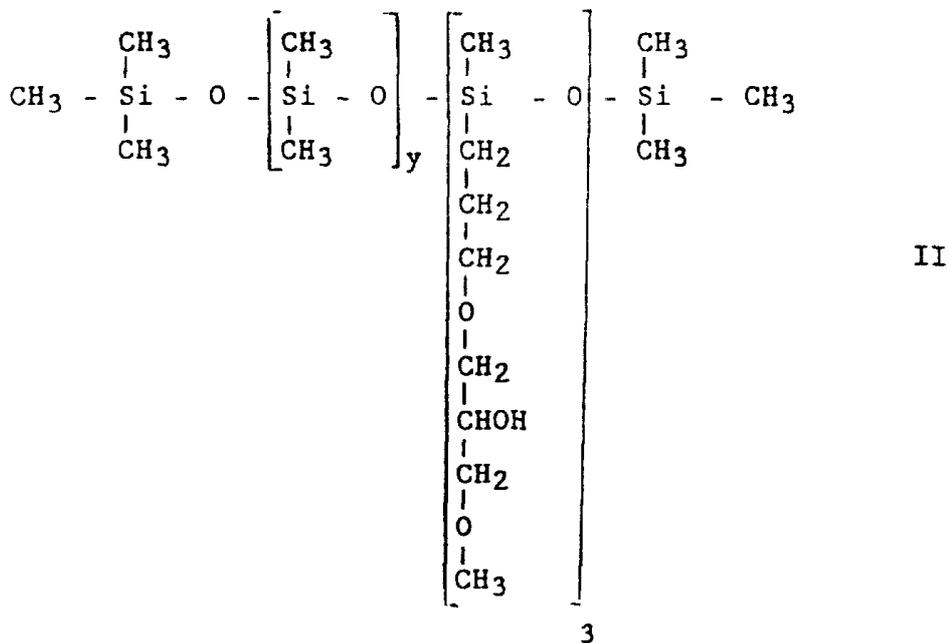
R₁和R₂可以相同也可以不同，它们是：



其中 X 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和 / 或 $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ，和
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

y 是整数 2~12，以 2~4 较好，是 3 更好，和

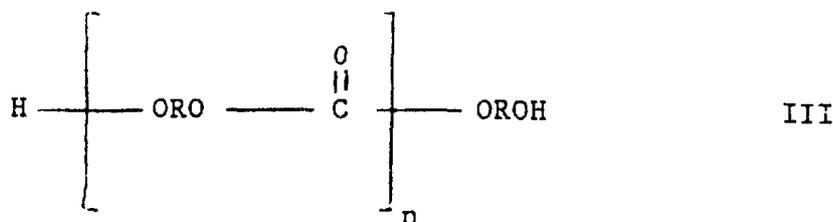
z 是整数 0~25，以 5~15 较好，11~12 更好，式 II 如下：



其中 y 是整数 40~150，以 50~75 为佳。

防粘介质中的聚合多元醇可以是已经用在或者打算用在聚氨酯制剂中的聚合多元醇中的任一个。例如：聚合多元醇可以是聚酯、聚酯酰胺、聚醚、聚硫醚、聚缩醛或聚烯烃，但聚碳酸酯较好，因为它的玻璃化温度较高 ($T_g = 140^\circ\text{C}$)，并且能够提供给防粘介质需要的硬度。

聚碳酸酯主要是碳酸与脂肪族或芳香族二羟基化合物形成的热塑性聚酯，可以用结构通式 III 表示：



其中 R 是二元的脂肪族或者芳香族基团， $n =$ 整数 2~20。它们可以用常用方法来制备，例如酯基转移法，即碳酸二酯与脂肪族或者芳香族的二羟基化合物或者与它们的混合物起酯基转移反应。典型的反应物包括：2,2-(4,4'-二羟基二苯基)丙烷，通常叫做双酚A，1,1-异亚丙基-二-(对亚苯基醚-2-乙醇)，通常叫做乙氧基化双酚A，或者1,4-环己烷二甲醇。

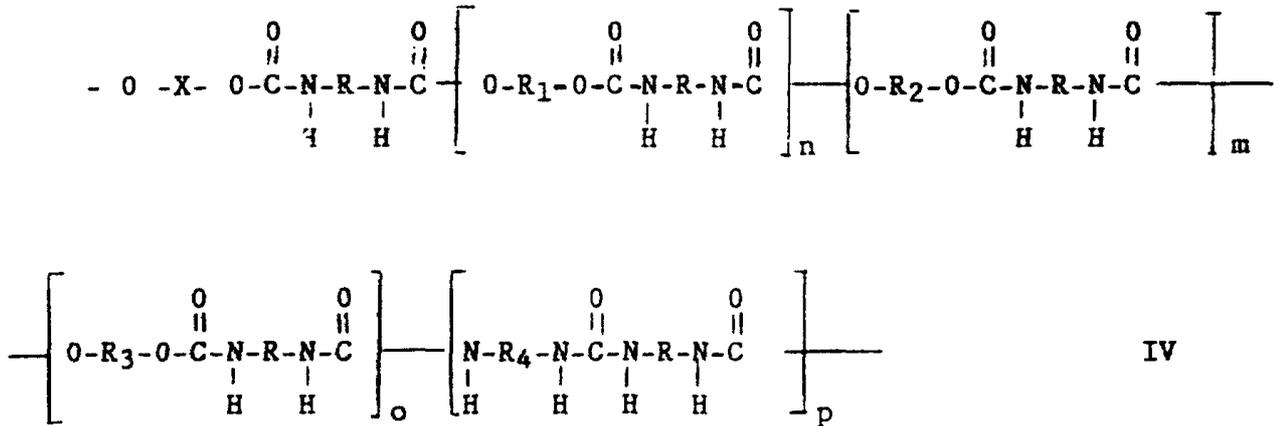
聚合多元醇的分子量从 700~3000 为佳。

必要时，聚氨酯防粘介质也可以包括一种或者多种含有多个异氰酸酯反应基的化合物。适宜的附加异氰酸酯反应性化合物包括分子量在 62~6000 范围内不含硅原子的有机多元醇，特别是短链的脂肪族二醇或三醇，或者它们的混合物。

还可以包括有机二胺，特别是脂肪族二胺，它们可以独立地或者与有机多元醇一起使用。

因而，根据本发明典型的防粘介质包括具有式 (IV) 结构的聚氨酯

— 有机硅聚合物:



其中 R = 二元的脂肪族和 / 或环脂肪族或芳香族烃基;

X = R₁ 或者 R₂,

R₁ = 聚碳酸酯, 聚酯或者聚醚基团,

R₂ = 分子量为 500 ~ 3000 的有机硅链,

R₃ = 二元脂肪族和 / 或环脂肪族烃基,

R₄ = 二元脂肪族烃基, 任意含有羟基,

n 和 m 是 1 ~ 20 的整数,

o 和 p 是 0 ~ 20 的整数。

必要时, 聚氨酯制剂的催化剂 (例如二丁锡二月桂酸酯和 / 或辛酸亚锡) 可以用来帮助防粘介质的形成, 并且在介质形成之前或之后, 可以加入惰性溶剂以便控制粘度。可采用的适宜的惰性溶剂包括丙酮, 甲乙酮, 二甲基甲酰胺, 碳酸亚乙酯, 碳酸亚丙酯, 二甘醇二甲醚, N-甲基吡咯烷酮, 乙酸乙酯, 乙二醇二乙酸酯和丙二醇二乙酸酯, 乙二醇-乙酸酯和丙二醇-乙酸酯的烷基醚, 甲苯, 二甲苯和位阻醇 (例如叔丁醇和双丙酮醇)。较优的溶剂是水溶性溶剂, 例如: N-甲基吡咯烷酮, 二甲亚砜和乙二醇乙酸酯的二烷基醚, 或者N-甲基吡咯烷酮和甲乙酮的

混合物。其他适宜的溶剂包括随后聚合的乙烯基单体。

本发明的聚氨酯树脂是可以被水分散的。聚氨酯水分散体防粘介质的制备：最好在有效量多官能的含活性氢链增长剂存在下，将可以被水分散的聚氨酯树脂分散在水介质中。

用本领域周知的技术就可以将该树脂分散在水中。较好的方法有：在搅拌条件下将树脂加入水中，或者将水搅进树脂中。

如果使用多官能的含活性氢链增长，则以水溶性的较佳，而且水本身或许就是有效的。其他适宜的增长剂包括多元醇，氨基醇，氨，伯或仲的脂肪族的，脂环族的，芳香族的，芳基脂肪族的或者杂环的胺，特别是二胺，胍或者取代胍。

本文提出的适宜而有用的链增长剂的例子包括乙二胺，二亚乙基三胺，三亚乙基四胺，亚丙基二胺，亚丁基二胺，六亚甲基二胺，亚环己基二胺，哌嗪，2-甲基哌嗪，亚苯二胺，甲苯二胺，亚二甲苯基二胺，三(2-氨基乙基)胺，

3,3'-二硝基联苯胺，

4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)，

3,3'-二氯-4,4'-双苯基二胺，

2,6-二氨基吡啶，4,4'-二氨基二苯甲烷，盖烷二胺，间二甲苯二胺，异佛尔酮二胺，和二亚乙基三胺与丙烯酸酯的加成物或者它的水解产物。还有一些材料例如胍，吡嗪类例如丙酮吡嗪，取代胍类例如二甲基胍、1,6-六亚甲基-双-胍、碳化胍、二羧酸和磺酸的酰胍例如己二酸单(或者双)酰胍、草酸二酰胍、间苯二酸二酰胍、酒石酸二酰胍、1,3-苯二磺酸二酰胍、 ω -氨基-己酸二酰胍、由内酯与胍(例如 γ -羟基丁酸酰胍，二-半-卡巴胍，二酰胍乙二醇的碳酸酯，乙二醇可以是上文所述的任意的乙二醇)反应所得的酰胍。

如果链增长剂是二胺或胍类而不是水，则可以加入聚氨酯树脂的水

分散相中，或者事先就已存在于分散了树脂的水介质中。

期望多官能链增长剂能够分子内交联，从而改善耐久性和抗溶剂性。适宜的树脂型分子内交联剂包括环氧树脂，醇酸树脂和/或胺与醛的缩合产物，其中胺包括三聚氰胺，二嗪，脲，环亚乙基脲，环亚丙基脲，硫脲，环亚乙基硫脲，烷基代三聚氰胺，芳基代三聚氰胺，苯并三聚氰二胺，三聚氰二胺，烷基代三聚氰二胺，芳基代三聚氰二胺；其中醛包括甲醛。三聚氰胺和甲醛的缩聚产物是有用的交联剂。缩合产物可以任意地部分或者全部烷氧基化，烷氧基以低分子量较佳，例如甲氧基，乙氧基、正丁氧基或者异丁氧基。六甲氧基密胺缩合物特别好，其他特别好的交联剂还有聚氮丙啶。

为了促进与聚氨酯树脂中存在的官能团进行的分子内交联并改善防粘介质层与接受层之间的粘结力，这种多官能增长剂必须至少是三官能团。

本发明的优选实例中，防粘介质含有链增长剂和交联剂。

扩链可以在高温、低温或者室温下进行。有利的温度是约 $5^{\circ}\sim 95^{\circ}\text{C}$ 或者更高，约 $10\sim 45^{\circ}\text{C}$ 较好。

链增长剂的用量大约等于树脂中游离氰基-NCO 的量，链增长剂中活性氢与树脂中-NCO的比例为 $1.0\sim 2.0$ 时较好。

防粘层中最好引进催化剂，该催化剂可以促进树脂交联剂的分子内交联并且可以与聚氨酯树脂中的可交联官能团作用，以促进分子内交链，适宜交联密胺缩甲醛的催化剂包括氯化铵，硝酸铵，硫氰酸铵，磷酸二氢铵，磷酸氢二铵，对甲苯磺酸，硫酸，被碱稳定了的马来酸，对甲苯磺酸铵和对甲苯磺酸吗啉。

必要时，防粘介质可以外加表面活性剂以利于它在基质薄膜上的扩展。

防粘介质可以用在已经取向的基质薄膜上。但是，防粘介质在拉伸

之前或者拉伸过程中应用比较好，尤其在聚合物的两次双向拉伸（纵向和横向）之间应用更好。这种连续拉伸和涂覆法特别适用于已涂覆过的线性聚酯（例如聚对苯二甲酸乙二醇酯）基质层/聚酯热封层薄膜（该薄膜最好已经经过一系列的转动辊筒纵向拉伸并涂覆过）的生产，然后经过展幅机横向拉伸，随后最好再热固化。

防粘层组合物可以以水分散体或者有机溶剂的溶液的形式通过任何常用涂覆技术（例如浸涂，珠涂，回转辊涂或者狭孔涂）涂覆于聚合物薄膜上。

涂布在聚合物薄膜上的防粘层组合物以水分散体形式较好，在连续拉伸和/或热固定过程中，加热已经涂覆过的聚合物薄膜有利于水介质或者溶剂（如果应用了溶剂组合物的话）的干燥，也有利凝结成连续均匀的涂层。在这样的拉伸和/或热固定温度下，可交联的防粘层组合物还可以交联。

参见附图说明本发明如下：

图1是既有热封层又有不连续衬里层（衬里层直接粘在基质层的反面）的聚合物薄膜的断面正视图（不按比例）。

图2是类似于图1的聚合物薄膜正视图，有一附加的防粘层粘在热封层上。

参见图1，该薄膜包括聚合物基质层(1)，热封层(2)（粘合在基质层的一个面(3)上），不连续衬里层(5)（粘合在基质层的另一个面(4)上）。

图2的薄膜还包括附加防粘层(6)，该层粘合在热封层(2)的外面(7)。

参见下列实例进一步说明本发明：

实施例1

聚对苯二甲酸乙二醇酯（基质聚合物流1）和82%摩尔的对苯二甲酸乙二醇酯与18%摩尔的间苯二甲酸乙二醇酯形成的共聚聚酯（聚合物流

2) 从不同的挤出机分别喂入单料道共挤出装置，然后经过成膜模口共挤出到达水冷旋转骤冷转鼓，得到非晶态的铸模复合挤出物，铸模状挤出物加热到大约80℃，然后以3.2:1的拉伸比向前纵向拉伸，然后在拉伸过的裸露的聚对苯二甲酸乙二醇酯表面上涂覆衬里层，衬里层水组合物的成分如下：

丙烯酸树脂	5 毫升
〔46%(重/重) 水乳胶 (甲基丙烯酸甲酯 / 丙烯酸乙酯 / 甲基丙烯酰胺: 46/46/8 摩尔%) 与25%(重量) 甲氧基密胺缩甲醛〕	
硝酸铵	0.05 毫升
〔10%(重/重) 水溶液〕	
Synperonic N	5 毫升
〔27%(重/重) 壬酚乙氧基化物水溶液, 由英国化学工业公司提供〕	
软化水	至1 升

多层复合薄膜进入展幅机，在展幅机上薄膜被干燥并向两边拉伸至大约是原来尺寸的3.4倍，双向拉伸过的薄膜在大约225℃下热固定。最终薄膜厚度为75微米，共聚聚酯层厚度是11微米，不连续衬里层的干涂层厚度不大于0.007微米，干燥的涂层重量大约是0.05毫克/平方分米。

薄膜的热封强度的测量方法：在140℃、1公斤/平方厘米的压力下，将共聚聚酯层与自身或者与未涂覆的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜封接2秒钟，冷却到室温，并且测量以每秒5.08毫米的恒定速度剥离封接薄膜时，单位宽度上所需的线张力。另外，还测量了衬里层与共聚聚酯层、衬里层与未涂覆的聚对苯二甲酸乙二醇酯的热封强度，结果在表1给出。

采用美国材料试验标准(ASTM) 试验D1894 的方法测量了衬里层与未涂覆的聚对苯二甲酸乙二醇酯、衬里层与共聚聚酯层的静态摩擦系数。另外，还测量了共聚聚酯层与自身、共聚聚酯层与未涂覆过的聚对苯二甲酸乙二醇酯之间的摩擦系数，结果在表 1 列出。

按标准试验ASTM D1003 测量，用雾度和总光通量(TLT) 来表征薄膜的光学透明度，测得结果：雾度=0.3%， TLT=91.1%。

实施例 2

除了涂覆组合物中丙烯酸树脂的体积增加到30 毫升， 硝酸铵的体积增加到0.15 毫升（目的是形成连续的衬里层）外，其他方法同实施例 1。衬里层的干涂层厚度是0.025 微米，干燥的涂层重量大约是0.3 毫克/平方分米。按照ASTM试验D1894 的方法测量连续衬里层与未涂覆的聚对苯二甲酸乙二醇酯和衬里层与共聚聚酯层之间的热封强度、静态摩擦系数，结果在表 1 列出。

实施例 3

除了取消共聚聚酯层与聚对苯二甲酸乙二醇酯层的共挤出步骤并且在其上不涂衬里层外，其他方法与实施例 1 相同。按照实施例 1 的方法测量聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜与自身的热封强度和静态摩擦系数，结果在表 1 列出。

表 1

实施例号		热封强度 克/25 毫米 (牛顿/米)	静态磨 擦系数
1	共聚聚酯- 共聚聚酯	1940(761.5)	>1.95
	共聚聚酯- 聚对苯二甲酸乙二醇酯	165(64.8)	>1.95
	衬里层- 共聚聚酯	不热封	0.39
	衬里层- 聚对苯二甲酸乙二醇酯	'	0.36
2	衬里层- 共聚聚酯	'	0.50
	衬里层- 聚对苯二甲酸乙二醇酯	'	0.45
3	聚对苯二甲酸乙二醇酯- (对比物) 聚对苯二甲酸乙二醇酯	'	>1.95

表 1 的结果说明本发明的多层复合薄膜改善了热封性和提供了滑脱性。

实施例 4

实施例 1 生产的薄膜在其共聚聚酯层顶面再附加防粘涂复剂, 该涂复剂的成分如下:

Permutane UE-41222 0.125 公斤

(聚碳酸酯- 硅氧烷- 聚氨酯树脂,
由美国麻省Permutane 涂料公司提供)

Synperonic OP10 0.050 公斤

(烷基乙氧基表面活性剂, 由ICI 提供)

蒸馏水 2.325 公斤

用辊涂技术将含水防粘剂涂覆于共聚聚酯层表面, 这一操作与薄膜制作过程, 即向前拉伸和向两边拉伸的过程中衬里层的涂覆操作同步进行。薄膜随后在烘炉上加热到 225℃ 进行干燥和涂层的固化。得到的防

粘薄膜含大约0.1 微米厚的防粘层。

在均一压力 (40 磅/英寸²)、室温下, 将防粘薄膜热封在 Sellotape 胶带上, 每个样品的封接面积是25毫米×25毫米, 并且还留一个至少100 毫米长的未封接的“尾巴”。用“Instron” A0533 张力计以每分钟100 毫米的剥离速度剥离每一个样品, 测量它们的防粘程度, 防粘薄膜的峰值剥离强度为0.370 克/25毫米(0.145 牛顿/米), 平均剥离强度为0.079 克/25毫米(0.031 牛顿/米)。

实施例 5

这是对比实例, 不属于本发明。

用与实施例 4 相同的方法测量剥离强度, 只是使用的材料是未涂覆过的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜 (即没有共聚聚酯层、衬里层或者防粘层), 未涂覆过的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的峰值剥离强度为1.545 克/25毫米(0.606 牛顿/米), 平均剥离强度为1.345 克/25毫米(0.528 牛顿/米)。

实施例 4 和 5 的结果说明防粘涂层能够提供很好的防粘性。

说明书附图

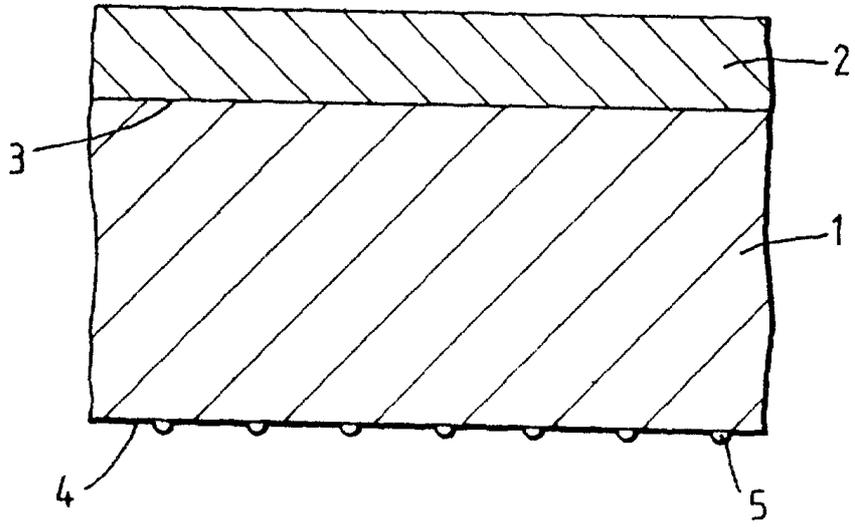


图 1

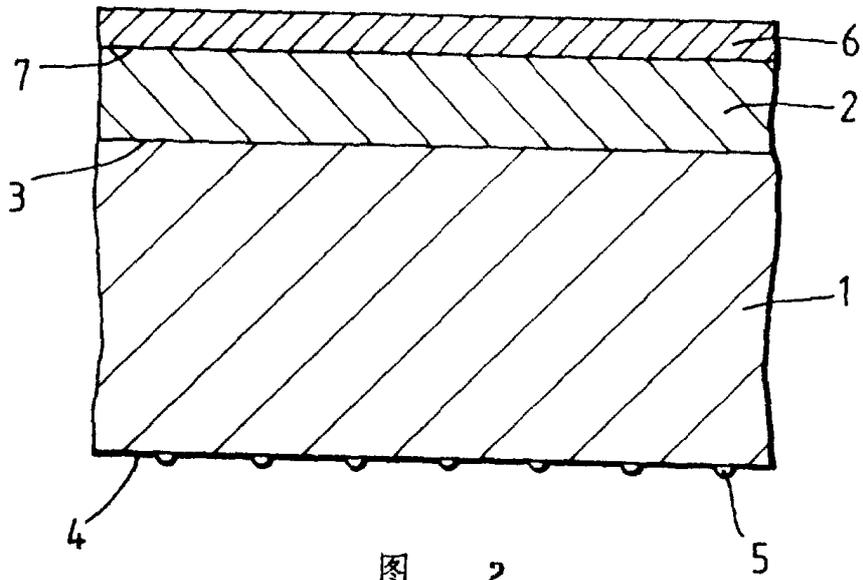


图 2