

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97196995.7

[45]授权公告日 2001 年 12 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1076363C

[22] 申请日 1997.5.28
[21] 申请号 97196995.7
[30] 优先权
 [32]1996.6.3 [33]US [31]08/656,739
[86] 国际申请 PCT/US97/08919 1997.5.28
[87] 国际公布 WO97/46609 英 1997.12.11
[85] 进入国家阶段日期 1999.2.2
[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 S·R·科森蒂诺 D·E·希金斯
[56] 参考文献
 JP6-199060 1994.7.19 B411N5/40
 审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 代理人 刘元金 周慧敏

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 防粘膜及其制备方法
[57] 摘要

公开一种在聚合物薄膜上涂布了一种低分子量苯乙
烯聚合物防粘树脂的防粘膜。该防粘膜特别适于接受
一层或多层金属层以剥离出金属箔片。剥离下来的金属
箔片具有提高的光学性质。

ISSN 1000-8424

权 利 要 求 书

1. 一种防粘膜, 该膜包含在其至少一个表面上涂布了一层防粘层的聚合物薄膜, 所述防粘层包含一种苯乙烯和 α , β -不饱和羧酸或 α , β -不饱和环二羧酸酐的水溶性共聚物, 所述共聚物的重均分子量为约 700-10,000.

2. 权利要求 1 的薄膜, 其中聚合物薄膜选自下列一组聚合物: 聚酯、聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯、烯烃共聚物、聚酰胺、聚碳酸酯和聚丙烯腈.

3. 权利要求 2 的薄膜, 其中聚合物薄膜是聚酯.

4. 权利要求 3 的薄膜, 其中聚酯是聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 或聚萘二酸乙二酯 (PEN).

5. 权利要求 4 的薄膜, 其中聚酯是 PET.

6. 权利要求 4 的薄膜, 其中聚酯是 PEN.

7. 权利要求 1 的薄膜, 其中防粘层是一种低分子量苯乙烯/马来酐共聚物.

8. 权利要求 7 的薄膜, 其中所述共聚物的重均分子量为约 700~约 2500.

9. 权利要求 1 的薄膜, 其中防粘层是一种低分子量苯乙烯/丙烯酸共聚物.

10. 权利要求 1 的薄膜, 其中防粘层在干燥后的厚度为约 $0.01\mu\text{m}$ ~约 $0.2\mu\text{m}$.

11. 权利要求 10 的薄膜, 其中防粘层在干燥后的厚度为约 $0.05\mu\text{m}$ ~约 $0.18\mu\text{m}$.

12. 权利要求 11 的薄膜, 其中防粘层在干燥后的厚度为约 $0.12\mu\text{m}$.

13. 权利要求 1 的薄膜, 该薄膜还包含沉积在该防粘层上的一层金属层.

14. 权利要求 13 的薄膜, 其中所述金属选自下列一组金属: 铝、铬、镁、铜、镍、锌、锡、银、金、钛、硅和铋.

15. 权利要求 14 的薄膜, 其中所述金属是铝.

16. 权利要求 5 的薄膜, 该薄膜还包含沉积在该防粘层上的一层金属层。

17. 权利要求 16 的薄膜, 其中所述金属选自下列一组金属: 铝、铬、镁、铜、镍、锌、锡、银、金、钛、硅和铋。

5 18. 一种制备防粘膜的方法, 该方法包括下列步骤:

a) 在薄膜的至少一个表面上涂布一种苯乙烯和 α , β - 不饱和羧酸或 α , β - 不饱和环二羧酸酐的水溶性共聚物的水溶液, 所述共聚物的重均分子量为约 700-10,000;

10 b) 在足以烘干所述薄膜上组合物的温度下加热该涂布后的薄膜;

c) 将已烘干的薄膜进行热定型。

19. 权利要求 18 的方法, 其中该薄膜是一种聚酯。

20. 权利要求 18 的方法, 其中苯乙烯聚合物选自下列一组聚合物: 苯乙烯/马来酐和苯乙烯/丙烯酸聚合物。

15 21. 权利要求 18 的方法, 其中已干燥薄膜的涂层厚度为约 0.01 μm ~ 约 0.2 μm 。

22. 权利要求 18 的方法, 其中该涂布后的薄膜在约 190°C ~ 约 240°C 范围内的温度下进行热定型。

20 23. 权利要求 18 的方法, 该方法还包含在带涂层薄膜上沉积一层金属。

24. 权利要求 23 的方法, 其中所述金属选自下列一组金属: 铝、铬、镁、铜、镍、锌、锡、银、金、钛、硅和铋。

25. 权利要求 24 的方法, 其中所述金属为铝。

说明书

防粘膜及其制备方法

5

发明领域

本发明的目标是一种涂布了水基防粘树脂层的聚合物薄膜。具体而言，本发明的目标是一种涂布了低分子量苯乙烯共聚物的聚合物薄膜。

10

发明背景

15

业已应用一种涂布了防粘树脂层然后又蒸气沉积了一层或多层金属的聚合物薄膜来生产具有所要求光学性质的平滑而高度反光的和/或彩色的金属箔片。一般在带涂层薄膜上沉积几层金属蒸气。把这种沉积了金属的带涂层薄膜浸没在溶剂浴中以剥离出金属箔片。然后，将箔片收集起来并加工成具有强金属光泽的颜料。这种薄膜上需有一层防粘涂层，否则沉积的金属会粘结在薄膜上因而无法剥离下来。

20

目前，用于上述目的带涂层薄膜产品是由再制工厂离线涂布的，而不是由薄膜制造厂在线涂布的。这类由再制工厂涂布的产品也用纤维素或其它树脂在有机溶剂中的溶液。这类溶剂价格昂贵，而且需要溶剂焚烧炉和回收系统，以符合严格的废处理污染标准。

关于含水（水溶性）树脂，大多数商品水基丙烯酸乳液和其它水基乳液都不适合作为生产金属箔片的防粘涂料。使用这类树脂可能导致若干问题，例如：

25

a) 这类防粘涂料和/或金属箔片与带涂层薄膜之间的粘结性差，导致箔片在溶剂剥离前就掉屑；

b) 由于涂层在溶剂中溶解度低，箔片剥离不下来；

c) 由于涂层的热稳定性差，箔片不平滑，导致颜料的光学性质低劣；

30

d) 金属箔片的尺寸不是最佳；

e) 箔片(颜料)在油墨树脂、油漆或聚合物中分散不好，导致产

品质差;

f) 树脂可能含毒性挥发成分, 从而在薄膜制造厂引起发烟或不合格的气味水平。

一些商品丙烯酸树脂和其它树脂在涂布到聚合物薄膜上时, 会溶于溶剂中并产生合格的颜料。但是, 这类树脂并非没有局限性与困难的。例如, 这类树脂的成膜性不好, 难以涂布也难以在膜加工过程中经受拉伸而不开裂。因此需加入增塑剂或助凝聚剂(这些助剂一般是有机化合物)。这类树脂也倾向于溶于具有前述缺点的有机溶剂, 因此不能安全而经济地进行在线涂布。

此外, 商品含水低分子量聚丙烯酸树脂的耐热性一般都不好, 所产生的箔片不平滑, 因而具有不良的光学性质。

因此, 在本技术领域内仍有一项未完成的需要, 即要使涂布了水基树脂防粘层或防粘涂料的聚合物薄膜中的涂料与薄膜的粘结性有所提高, 这样的带涂层薄膜就为沉积在其上的金属层有利地提供了改进的剥离性, 从而生产出光学性质比迄今已实现的更好的高度反光平滑金属箔片。另一项未完成的需要是, 要以低成本并用较先前所用的溶剂对环境更友好的溶剂来制造这种防粘膜。

发 明 概 述

上述需要被本发明的方法意外有利地满足了, 本发明提供一种防粘膜, 它是在聚合物膜的至少一个表面上涂布了一层防粘树脂, 这种防粘树脂是一种低分子量苯乙烯共聚物的含水组合物, 优选地, 该苯乙烯共聚物是一种低分子量苯乙烯/马来酐或苯乙烯/丙烯酸的聚合物或它们的共混物。防粘膜定义为在适当的溶剂存在下可剥离的膜。

本发明的另一个方面是一种制造防粘膜的方法, 它包括下列步骤:

a) 在薄膜的至少一个表面上涂布一层防粘层, 该防粘层是一种低分子量苯乙烯共聚物的含水组合物;

b) 在足以烘干膜上组合物的温度下加热所述的涂布膜;

c) 将已烘干的膜进行热定型。

本发明的方法惊人而意外地提供了一种带有防粘层的防粘膜,

该防粘层与薄膜的粘结性更好,从而减少了防粘树脂从膜上脱落的程度。

本发明的涂布了水基(水溶性)树脂的防粘膜特别而意外地适于作为在其上接受一层或多层金属蒸气沉积层的基材,这种金属可以通过浸泡在适当的溶剂中从膜上剥离下来。然后,把平滑的金属箔片收集起来,加工成高度反光/彩色的颜料。金属箔片与本发明的防粘膜的粘结性惊人地好,在被溶剂剥离以前较少掉屑。另外,由于防粘膜的热稳定性提高了,剥离下来的金属箔片平滑而具有最佳的尺寸与形状,且能在随后的加工中分散良好。

因此,从本发明的带涂层薄膜上剥离下来的金属箔片,其光学性质出奇而意外地与迄今已获得的相当或更好,而且作为高度反光/彩色的颜料特别适合于优质油墨。这类金属颜料也适于加进油漆、聚合物、树脂和涂料中。

本发明的防粘膜也能方便而经济地制造,该制造方法也乐于使用有利于环境的溶剂。

参考以下的描述和所附的权利要求,就能更好地理解本发明的上述特点与其它特点、各个方面和优点。

发 明 详 述

如上所示,本发明提供一种防粘膜,该防粘膜是涂布了一种防粘树脂含水组合物的聚合物薄膜,防粘树脂是一种低分子量苯乙烯聚合物,如苯乙烯/马来酐或苯乙烯/丙烯酸的聚合物或它们的共混物。本发明还提供一种制备这种带涂层薄膜的方法。这两方面分别叙述如下。

聚 合 物 薄 膜

任何热塑性塑料薄膜都适于实施本发明。非限定的实例包括聚酯、聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯、烯烃共聚物、聚酰胺、聚碳酸酯和聚丙烯腈。

优选地,本发明的薄膜是以由二元醇和二元酸通过缩聚反应形

成的可结晶聚酯为其础的，二元醇如乙二醇、丙二醇或丁二醇及它们的混合物，二元酸如对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯，和其它二元羧酸如萘二羧酸、间苯二甲酸、联苯甲酸或癸二酸，或对苯二甲酸与萘二羧酸、间苯二甲酸、联苯甲酸、癸二酸的混和物，或者，如本技术领域内众所周知的，形成等同物的它们的聚酯，或对苯二甲酸二甲酯与萘二羧酸、间苯二甲酸、联苯甲酸和癸二酸的混合物，或形成等同物的它们的聚酯。可用于本发明的聚酯薄膜包括聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚萘二酸乙二酯 (PEN)、聚对苯二甲酸丙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯，或它们的混合物，或其中存在上述聚酯中任一种聚酯的共聚酯薄膜。例如，聚对苯二甲酸乙二酯和间苯二甲酸乙二酯的共聚酯薄膜 (PETIP) 就是本技术领域众所周知并在本发明范围内的。另一种也在本发明范围内的是 PET-PEN 共聚酯薄膜。为本发明的目的，典型的聚酯薄膜是 PET。

虽然本发明的目标典型地是取向聚合物薄膜，但为了说明已知的传统工艺方法，将对聚酯薄膜作一般性的描述。在本方法中，将聚酯树脂熔化，挤出成型为无定形片材，传送到一个旋转的抛光铸型鼓上，形成该聚合物的铸型片材。然后，将该片材加热到刚刚超过其玻璃化转变温度，即约 $80 \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，并且一般在一个或多个方向上进行拉伸。例如，可将该薄膜沿挤出方向 (纵向) 或垂直于挤出方向 (横向) 拉伸，或同时在纵横两个方向上拉伸，在后一种情况下就形成双轴取向薄膜。第一次拉伸赋予薄膜强度与韧性，传统上拉伸到原长度的约 2.0 ~ 约 4.0 倍。在实施本发明时，如后面更详细地讨论的，在进行第二次拉伸即横向拉伸并使薄膜热定型之前，在薄膜上涂布所用防粘树脂的含水组合物。第二次拉伸以及其后的拉伸也拉到薄膜原尺寸的约 2.0 ~ 4.0 倍。然后将该薄膜在通常为 $190^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 范围内的某一温度下进行热定型，以“锁住”该薄膜的强度、韧性和其它物理性质。

被认为适于本发明的聚合物薄膜的厚度一般小于约 $250\text{ }\mu\text{m}$ ，典型地，小于 $175\text{ }\mu\text{m}$ ，优选地，约 $50\text{ }\mu\text{m}$ 或更小，例如，约 $12\text{ }\mu\text{m} \sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 。

30 防粘树脂

本发明中用于涂布上述薄膜并形成本发明的具有优异且意想不

到的性能的带涂层薄膜的组合物中所用的水基防粘树脂，是一种低分子量水溶性苯乙烯基共聚物。所谓低分子量是指约 700~约 10,000(重均)，优选为约 700~约 2500(重均)。苯乙烯共聚物定义为具有一种或多种苯乙烯单体和一种或多种 α , β -不饱和羧酸或环二羧酸酐单体的共聚物。具体而言，苯乙烯共聚物是一种低分子量的苯乙烯/马来酐或苯乙烯/丙烯酸聚合物或它们的共混物。

适用于本发明的苯乙烯-马来酐共聚物是一大类化合物，其中包含苯乙烯和马来酐的交替单元，或者含少于 50 摩尔%这种酸酐单体的非等摩尔共聚物。苯乙烯可以全部或部分地被其它乙烯基芳族单体所代替，包括取代苯乙烯在内，如 α -甲基苯乙烯、环上甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、氯代苯乙烯、二氯代苯乙烯、溴代苯乙烯和二溴代苯乙烯。同样，马来酐可以全部或部分地被另一种 α , β -不饱和环二羧酸酐所代替，如衣康酸酐、乌头酸酐、柠康酸酐、中康酸酐、氯代马来酐、溴代马来酐、二氯代马来酐、二溴代马来酐、苯基马来酐及诸如此类的酸酐。优选的 α , β -不饱和环二羧酸酐是马来酐。该类聚合物也可包含一种三元单体，如 1-3 个碳原子的烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸或甲基丙烯酸。

合适的共聚物可以用现有的几种制备苯乙烯-马来酐共聚物的方法中任何一种方法制备，也可以从市场上购买。非等摩尔聚合物可以用溶液聚合法直接从各单体制备，制备中或采用美国专利 2,971,939 所述的方法递加反应单体，或采用美国专利 3,509,110(该专利包括在此供参考)所述的连续循环聚合工艺，或采用许多已知的其它不同方法。

合适的苯乙烯马来酐聚合物包括未改性 1000、2000 和 3000 系列树脂，这类树脂作为 SMA® 聚合物可从 Elf Atochem 公司购得。特别适用于本发明的是部分酯化的低分子量(分子量为 700~2500)苯乙烯/马来酐聚合物，其在氨水中命名为 SMA® 树脂。业已发现的特别适合的水解树脂包括 SMA® 1440H、2625H 和 17352H。SMA® 1400H 和 17352H 树脂是基础树脂 SMA® 1000 的部分酯化物，而 2625H 是基础树脂 SMA® 2000 的部分酯化物。SMA® 1440H 是特别优选的，因为它较软，可以

在本发明所用的组合物中作防粘涂料而无需任何其它添加剂。它也可以用标准涂布设备和方法在中间拉伸涂布，也可以在薄膜取向工艺中经受拉伸而不开裂。所述的其它 SMA®树脂也是适用的，但如果不加入增塑剂或其它添加剂就比较脆，比较难以涂布薄膜。各种 SMA®的共混物也是适合的，例如 SMA®1440H 和 2625H 的共混物。例如，20 份 SMA®2625H 和 80 份 SMA®1440H 的均匀共混物就是适用的。SMA®树脂可以以便于用水稀释的水解形式购得，或以固体形式购得，但在用作防粘涂料之前需先进行水解。

下面对本发明所用的 SMA®树脂的适用实施方案加以说明。

商品苯乙烯马来酐聚合物如 SMA® 1440 是以干树脂形式购来的。使用前要将该树脂水解。称取 SMA® 1440 树脂（15 重量份）加到水中（100 重量份），同时不停地剧烈搅拌，直到树脂良好分散。边搅拌边把水-树脂浆料加热到反应温度：62~68℃。把 23 重量份氢氧化铵（浓度为 28%）慢慢加入到 100 重量份 SMA® 1440 树脂中。剧烈搅拌该混合物，同时维持反应温度 1 个小时。然后在使用前将溶液冷却到室温（见 Elf Atochem 出版物《将 SMA 树脂溶于水》，该文献包括在此供参考）。然后将冷却的溶液用水稀释，比例为 1 份 SMA® 1440 水解溶液对 1 份水。这样就制成了固体含量为 7% 的水溶液供涂布聚合物薄膜用。

更优选地，用 SMA® 1440H 树脂（SMA 1440 树脂的铵盐），为的是更便于制备涂布溶液。该树脂的商品是 SMA® 1440 树脂在水中的、固体含量为 30% 的氨水溶液。或者，用 SMA® 1440 HLS 树脂也有利于含水涂料组合物的简单处理，该树脂的商品是 SMA®1440H 树脂在水中的、固体含量为 18% 的氨水溶液。从水解树脂制备涂布液的方法如下：将 SMA® 1440H 树脂（30 重量份）或 SMA®1440 HLS 树脂（65 重量份）加到盛有 100 份水的罐内，搅拌到树脂完全溶解。这就制成了树脂固体含量为 7% 的溶液，用于涂布本发明所用的聚合物薄膜。

如希望，本发明中所用的 SMA®树脂可以被取代，例如，用本领域中众所周知的技术用各种胺类进行磺化、酯化或酰亚胺化。

虽然不希望受任何具体理论的限制，但可以认为，当把诸如

1440H 这样的 SMA®树脂涂布在聚酯薄膜（如 MELINEX®薄膜）上并进行热定型时，树脂可能发生化学变化，从而其行为如玻璃化转变温度高于已报道值（ T_g 为 44°C ）的涂料。因此，热定型树脂意想不到地变得更热稳定了，同时与聚合物薄膜的粘结性比人们对水基防粘涂料预期的还要好。此外，SMA®树脂在溶剂中的溶解度也提高了。所以就得到了本发明的具有上述惊人性能的防粘膜。

适用于本发明的含水防粘树脂的另一个实例是低分子量苯乙烯/丙烯酸共聚物。合适的苯乙烯/丙烯酸共聚物的重均分子量为约 3,000 ~ 约 10,000。特别适用的是牌号为 CARBOSET®树脂的低分子量苯乙烯/丙烯酸共聚物，可以从 BF Goodrich 公司购得。适用的 CARBOSET®共聚物包括 GA-1160, GA-1161, GA-1162, GA-1250, GA-1166, XPD-2299 和 GA-1926。GA-1931 和 GA-1161 尤其适合并能单独用作防粘树脂。GA-1160, GA-1166, GA-1162, GA-1926 和 GA-1250 则更适于作为共混树脂，目的是赋予防粘涂料更高的耐热性。

本发明所用的涂布溶液中所用的苯乙烯丙烯酸共聚物的制备方法如下。

Carboset® GA-1161 是一种低分子量苯乙烯/丙烯酸共聚物，商品形式是干燥颗粒。供涂布聚合物薄膜用的树脂固体含量为 7% 的溶液，它是由把 7.5 重量份的 Carboset® GA-1161 树脂溶于 100 重量份氨水中并搅拌 1 小时而制成的。

更优选地，为便于制备涂布液，可以使用 Carboset® GA-1931。Carboset® GA-1931 树脂的化学组成与 Carboset® GA-1161 树脂相同，但商品形式是固体含量为 41% 的氨水溶液。涂布液的制备方法是把 Carboset® GA-1931（21 重量份）溶于 100 重量份水中，形成固体含量为 7% 的溶液，供涂布聚合物薄膜用。

苯乙烯马来酐树脂和苯乙烯丙烯酸树脂的共混物也在本发明范围内，例如，一种配比为 40/60 的 SMA® 2625H 和 Carboset® GA-1931 的共混物特别适于提高涂布在聚合物薄膜上的防粘层的耐热性。见表 2。这类树脂的其它共混物也很易制备与应用，无需过多的实验技术。

如希望，在本发明所用的水基防粘树脂中可以包括其它添加剂，以利于薄膜上树脂涂层的均匀分布。这类添加剂包括增塑剂、表面活

性剂、脱泡剂和凝聚剂。这是薄膜涂层技术领域中所众所周知的技巧之一。防静电和防滑剂也可加入到涂料中或涂在其它表面上。一种如美国专利 4,571,363 (该专利包括于此供参考) 所述的热固性丙烯酸树脂也可以涂在薄膜未涂布的表面上。应特别指出的是, 在涂布薄膜所用的防粘组合物中避免使用交联剂, 因为交联剂会影响金属颜料从防粘膜上的剥离。因此, 防粘树脂涂层对聚合物薄膜是非交联的。

制备防粘膜的方法

10 本发明的另一个方面是制备本发明防粘膜的一种方法, 它包括下列步骤:

a) 在薄膜的至少一个表面上涂布一层防粘层, 该防粘层是一种低分子量苯乙烯共聚物的含水组合物。

b) 在足以烘干薄膜上组合物的温度下加热所述涂布后的薄膜;

c) 将已烘干的薄膜进行热定型。

15 关于薄膜的涂布, 可以用任何传统的方法将本发明所用的含水组合物涂布于聚合物薄膜上。这类方法包括喷涂、辊涂、反向辊涂、气刀刮涂、棒涂、槽涂、弯月面涂、浸涂和凹板涂。一台使用一个铬或陶瓷凹板辊和一个橡胶涂板辊的补偿凹板涂布机也认为是合适的。优选的是反向凹板辊涂, 该法较简单, 且涂布质量高。该涂布方法应用一个铬或陶瓷的槽辊和一个金属或塑料的胶量控制系统。

20 涂料一般以含水溶液涂布到薄膜上, 溶液中的固体浓度约为 0.5 重量% ~ 约 15 重量%, 优选地, 约 5 重量% ~ 约 10 重量%, 更优选地, 约 6 重量% ~ 约 8 重量%。固体浓度大于 15% 时, 导致涂布溶液粘度增大。高固体浓度(>15%)和高粘度(>约 100cP)会增加涂布液涂布到薄膜上去的难度、增多涂层缺陷并对防粘膜上涂层的均匀性产生不利影响。高固体浓度也增加了在涂料配方中添加增塑剂和助凝聚剂的需要, 以便能产生透明、连续的防粘涂层。增塑剂和助凝聚剂一般都是有机化合物, 为安全和环境起见, 最好避免使用。

30 相反, 随着涂布液浓度降到约 7% 以下, 金属箔片的剥离就变得越来越困难, 因为没有足够的防粘树脂去吸收溶剂了。

含水组合物的湿涂层厚度一般为约 3 μm ~ 约 9 μm , 优选地, 约

5 μm ~ 约 7 μm 。

薄膜的在线涂布（涂料在薄膜制造过程中涂布）是涂布薄膜的优选方式。薄膜也可在拉伸后涂布，但不是优选方案。如果希望，也可以离线涂布薄膜（在另一个涂布机上），但效果不是最佳，且成本较高。另外，在线涂布薄膜可更好地利用含水组合物，使薄膜制造厂中无有害臭味，或无需专用空气排放控制设备。

通常将薄膜加热后沿挤出方向（纵向）拉伸，典型的拉伸比为 3.0:1 ~ 4.0:1。接着，让拉伸薄膜与温度为约 15°C ~ 25°C 的几个冷辊接触，使之冷却，以减少薄膜的结晶与脆化。然后让该单轴拉伸薄膜通过一个中间拉伸涂布机，在这里把水基防粘树脂组合物如前所述涂布于薄膜的一面或两面。涂布机的速度一般为薄膜线速度的 +/ - 30%。

然后将涂好的薄膜送进一个拉幅架，在这里使薄膜于约 95°C ~ 约 110°C 的温度下预热并将涂层烘干，在约 110°C ~ 约 130°C 以 3.0:1 ~ 4.5:1 的拉伸比进行横向拉伸，然后热定型约 1 ~ 60 秒钟，典型地，约 2 ~ 15 秒钟。

关于带涂层薄膜的热定型，温度范围一般为约 190°C ~ 约 240°C，优选地，为约 225°C ~ 约 237°C，更优选地，约 230°C ~ 约 235°C。

薄膜上干燥树脂涂层的厚度一般为约 0.01 μm ~ 0.2 μm ，优选地，约 0.05 μm ~ 0.18 μm ，尤其约 0.12 μm 。

防粘膜的金属化

本发明的防粘膜或可剥离膜特别适于作为基材，在其上接受一层或多层金属蒸气沉积层，并在适当的溶剂条件下使所述的金属从所述的薄膜上剥离下来。

本发明的带涂层聚合物薄膜的金属化可以用任何一种生产金属化薄膜所用的传统方法来实现。传统方法包括蒸气和真空沉积。可考虑的典型金属包括铝、铬、镁、铜、镍、锌、锡、银、金、钛、硅、铋，或含上述金属的化合物或它们的组合物。这类化合物包括氧化物、氮化物、氟化物和碳化物。最常用的是铝。一层或多层金属的厚度为约 0.005 μm ~ 约 50 μm ，特别是，约 0.1 μm ~ 约 5 μm ，更特别是，约

0.25 μm ~ 2 μm 。

然后，可以把金属化防粘膜浸泡或暴露在一种溶剂如丙酮或甲乙酮中，象本技术领域众所周知的那样，以箔片形式将金属剥离下来。溶剂穿透金属层中的裂缝进入防粘树脂涂层，然后这部分溶剂溶
5 胀并溶解树脂涂层，并使金属箔片剥离下来。之后，很容易把金属箔片收集起来，加工成高度反光的颜料，应用于油墨或油漆涂料应用中。金属箔片可收集起来并加工成所希望的尺寸，其方法如美国专利 5135,812 所述，该专利包括于此供参考。

也可用碱溶液溶解防粘层和剥离金属箔片，虽然这不是优选方
10 案。

涂层的部分除去可能在诸如包装之类的其它应用中有用。例如，本发明的薄膜可如前所述进行金属化，而在薄膜的某一区域用耐溶剂或耐碱的油墨印刷，然后，将该薄膜用适当的溶剂或碱溶液洗涤，除去未印刷区的金属而保留下油墨底下的金属。

还有一些应用，包括金属化结构的除去，如全息照相。然后，除
15 去的材料适合作油漆中的颜料或填料。本发明的带涂层薄膜也适于包括通用油墨粘接涂布以及为把聚酯如 PET 和 PEN 层压到其它薄膜上去的粘接底漆处理等在内的应用中。

20 优点

本发明惊人而意想不到地提供一种防粘膜，该防粘膜是涂布了水基防粘树脂层的聚合物薄膜，所述的树脂层对聚合物薄膜具有提高的粘结性，较少从薄膜上掉下屑来。这种防粘薄膜具有提高的热稳定性和在溶剂中的溶解度。因此本发明的防粘膜提供了一种特别适于在
25 其上沉积金属的基材和出色的剥离金属的介质。剥离下来的平滑金属箔片具有优良的光学性质与分散性，特别适用于各种油墨和油漆应用。

本发明的防粘薄膜生产成本也较低，而且用水溶性树脂，这种树脂比一般所用的有机溶剂基树脂溶液对环境更有利。

30 本发明的带涂层薄膜呈现优良的热稳定性。因此在生产过程中制成的任何带涂层废膜都可以与新的聚合物（如聚酯）混合、再熔化

并重新挤出，形成取向薄膜，供以本发明的方法涂布。在这种薄膜中可含的带涂层回收料最高达 70 重量%，尤其在基材的颜色和外观不很重要的应用中。凡在颜色和外观重要的应用中，所用的回收料量可加到彩色性能的下降（因存在涂料杂质）不易被检测到的程度。本发明的带涂层薄膜具有超过一般商品防粘膜的优点：一般防粘膜在聚合物薄膜中用了回收料时倾向于降解和褪色。

下面的实例是用来说明本发明的，决不应把它们看作是对本发明范围的限制。

在这些实例中，除非在实例中作特殊说明，均使用下述材料与步骤。

将聚酯树脂（PET）烘干，挤出成型为平片并在冷却辊或鼓上冷却。接着，让铸型膜通过几个热辊（80℃～85℃）并用红外加热器加热，以提高铸型膜温度。随后，将该膜沿长度方向以 3.4:1 的拉伸比进行拉伸。再让拉伸膜与几个冷辊（15℃～25℃）接触来降低薄膜温度，以尽量减少膜的结晶与脆化。（以上全是制造 2 密耳或 200 号标准尺寸（50 μm ）厚成品 PET 薄膜的标准方法）。

然后让薄膜通过一个中间拉伸涂布机，在这里，用反向辊直接涂布机将浓度为固体含量 7% 的涂布液涂布到薄膜的一个表面上。7% 的涂布液是将适量的树脂与 100 份水混合制成的，其中不含交联剂，也始终无其它涂料残余物。涂布机速度为每分钟 250 英尺，线速度为每分钟 220 英尺。

然后，将带涂层薄膜置于两个强制空气炉内的拉幅框架内于 105℃ 下烘干。接着，将膜在两个工作温度为 110～130℃ 的炉内以 3.0:1 和 4.5:1 的拉伸比沿横向拉伸。拉伸后，将带涂层薄膜在三个工作温度在 225～237℃ 间的热定型炉内进行热定型 8 秒钟。干燥涂层的厚度如表 2 所示。然后再在工作温度为 165℃ 的空气炉内将膜冷却。

实例中所用的树脂如下面表 1 所示。

表 2 给出了在防粘薄膜中试验过的许多防粘树脂（对树脂的说明见表 1，其中 SMA® 1440H, 2625H, 17352H, Carboset® XPD2299 和 Carboset® GA-1931 树脂以及它们的共混物是本发明的范例），并就薄膜上树脂涂层的均匀性、防粘树脂被溶剂从膜上的可除去性、带涂

层薄膜的涂层粘结性以及从带涂层薄膜上剥离下来的金属箔片的光学性，按 1-10 个等级进行评定。这些参数以及如何测量的方法如下文所述。

5 a. 涂层均匀性

为什么测量：有些涂层可以很容易用丙酮除去，但对金属蒸气沉积工艺缺乏适当的涂布质量。在沉积工艺中，可变的箔片性质会使带涂层膜上某些区域存在涂层缺陷。凡是从存在涂层缺陷和厚度不均匀的薄膜上剥离下来的箔片可能是不均匀的。

10 测量方法：目视检查带涂层膜上涂层外观的均匀性并分为 1（无肉眼看得见的涂层缺陷）- 10（涂层严重不均匀）等。涂层出现条痕和孔洞表明涂层厚度不均匀。

b. 溶剂(丙酮)可除性

15 为什么测量：涂料组合物必须溶于溶剂中才能使金属箔从薄膜上剥离下来。低溶剂溶解度会因箔片损失而导致高制造成本——因为箔片不是被冲下来而将和薄膜一起被处理掉。

测量方法：将一条带涂层薄膜部分地浸入盛有溶剂的容器中，使之吸收一个固定的时间：4 秒钟。然后把该样品从溶剂中取出，让其在空气中干燥。观察薄膜上残留的涂层，按下述等级分等：

1——涂料完全被溶剂除去；

10——涂料不受溶剂的影响。

c. 颜料光学性质

25 为什么测量：良好的颜料(箔片)光学性质是描述最终产品(箔片)外观的一项基本要求。

测量方法：在带涂层膜上沉积金属蒸气后，用一台显微镜检查膜上金属涂层的外观。把在放大倍数为 200 倍下呈箔片的金属涂层用肉眼分等如下：

30 1——箔片平滑，箔片间的间隙窄；

沉积金属的薄膜看上去发亮；

箔片尺寸均匀。

10——箔片边缘翘起，箔片间的间隙宽；

沉积金属的薄膜看上去无光泽，发乌；

箔片尺寸无规。

5

d. 防粘涂层的粘结性

为什么测量：能被拉下条来的涂层在制造过程中较易磨损掉。
粘结性较好的涂层可较随意地处理而产生较少的碎屑。

10 测量方法：把一块如 Scotch® Brand 610 带(3M)的胶带贴在涂层表面，然后揭去，目视带涂层膜，评估防粘涂层是否被胶带从薄膜表面上撕下来了。薄膜分等如下：

1——没有涂层从薄膜表面被除去；

10——涂层完全从薄膜表面上被除去了。

15

实例 1-12

表 2 描述了以涂布了本发明所用典型共聚物的 PET 薄膜所获得的结果。

表 1

树 脂	说 明	制 造 厂	Tg(°C)	分 子 量
Carboset®GA 1931	苯乙烯/丙烯酸共聚物(溶液)	B. F. Goodrich	70	3,000
Carboset®XPD 2299	苯乙烯/丙烯酸共聚物(溶液)	B. F. Goodrich	70	10,000
Carboset®GA 1166	苯乙烯/丙烯酸共聚物(溶液)	B. F. Goodrich	120	6,500
SMA®1440H	部分酯化苯乙烯马来酐聚合物(溶液)	Elf Atochem N. A.	44	2,200
SMA®2625H	部分酯化苯乙烯马来酐聚合物(溶液)	Elf Atochem N. A.	110	2,200
SMA®17352H	部分酯化苯乙烯马来酐聚合物(溶液)	Elf Atochem N. A.	124	2,200

Tg——由差示扫描量热法(DSC)测定

分子量——由凝胶渗透色谱法(GPC)测定

表 2

树 脂	防粘层 厚度(μm)	热定型 温度($^{\circ}\text{C}$)	涂层 均匀性	溶剂 可除性	涂层 粘结性	光学 性质	合格 与否
SMA 1440II	0.1	230	1	1	1	1	合格
	0.2	230	2	1	1	1	合格
SMA 2625H	0.09	220	1	1	1	1	合格
SMA 17352H	0.09	220	1	1	1	1	合格
SMA 1440II/2625II*	0.1	232	1	1	1	1	合格
SMA2625H/Carboset GA 193I**	0.18	230	1	1	1	1	合格
Carboset GA 193I	0.09	220	1	2	1	1	合格
	0.18	232	1	2	1	1	合格
Carboset XPD 2299	0.05	220	1	1	1	1	合格
	0.15	220	2	1	1	1	合格
Carboset GA 1166/GA 193I***	0.12	220	1	2	1	1	合格
Carboset XPD2299/GA 193I	0.12	220	1	1	1	1	合格

* 80/20 共混物, ** 40/60 共混物, *** 50/50 共混物;

1--最好, 10--差

实例 13-18

这些实例说明涂布了 SMA®的薄膜的溶剂可除性以及涂布了 SMA®和 Carboset®的薄膜的颜料光学性质和粘结性在涂层经受拉伸和在拉伸烘箱内热定型后均有所提高。

5 实例 13: 将 PET 薄膜在线涂布固体含量为 7.5% 的 SMA®1440H 水溶液, 然后将该薄膜在加热到 105℃ 的空气烘箱内烘干, 再以 3.7:1 的拉伸比进行横向拉伸, 并在 232℃ 热定型。由此产生厚度为 200ga(号) 的带涂层薄膜, 其中干涂层厚度为 0.11 μm 。

10 实例 14: 将厚度为 200ga 的 PET(Melinex® 'S' 膜) 离线涂布固体含量为 3% 的 SMA® 1440H 水溶液, 并在加热到 170℃ 的空气烘箱内烘干, 薄膜不经横向拉伸和热定型。干涂层厚度为 0.09 μm 。

15 实例 15: 将 PET 膜在线涂布固体含量为 12% 的 Carboset® GA-1931 水溶液, 并在加热到 105℃ 的空气烘箱内烘干, 以 3.7:1 的拉伸比进行横向拉伸, 并在 232℃ 热定型。由此产生厚 200ga 的带涂层 PET 薄膜, 其中干涂层厚度为 0.18 μm 。

20 实例 16: 将厚度为 200ga 的 PET(Melinex® 'S' 膜) 离线涂布固体含量为 3% 的 Carboset® GA 1931 水溶液, 并在加热到 175℃ 的空气烘箱内烘干, 该薄膜不经横向拉伸和热定型。干涂层厚度为 0.09 μm 。

实例 17: 将 PET 膜在线涂布固体含量为 7.5% 的 Neocryl® BT-24——Zeneca Resins 产品——的水溶液, 在加热到 105℃ 的空气烘箱内烘干, 以 3.7:1 的拉伸比进行横向拉伸, 并在 232℃ 热定型。由此产生厚度为 200ga 的带涂层 PET 薄膜, 其中干涂层厚度为 0.09 μm 。

25 实例 18: 将厚度为 200ga 的 PET(Melinex® 'S' 膜) 离线涂布固体含量为 3% 的 Neocryl® BT-24 水溶液, 并在加热到 175℃ 的空气烘箱内烘干。该薄膜不经横向拉伸与热定型。干涂层厚度为 0.10 μm 。

将上述薄膜进行试验(方法如上所述)并分等如下:

(1——很好; 5——差)

		颜料光学 性质	溶剂 可除性	涂层 粘结性	合格 与否
5	实例 13	1	1	1	合格
	实例 14	4	2	3	不合格
	实例 15	1	2	1	合格
	实例 16	3	2	4	不合格
	实例 17	5	3	1	不合格
	实例 18	5	3	1	不合格

- 10 虽然业已以多个优选的实施方案描述了本发明,但本领域内的技术人员将会很容易地知道,在不偏离本发明精神的前提下可以作出各种修改、替换和改变。因此本发明范围仅受以下权利要求范围的限制,包括它们的等效内容在内。