



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101678689 B

(45) 授权公告日 2012.03.21

(21) 申请号 200880009801.7

(22) 申请日 2008.03.18

(30) 优先权数据

07104947.2 2007.03.27 EP

07104948.0 2007.03.27 EP

07104950.6 2007.03.27 EP

07104953.0 2007.03.27 EP

PCT/EP2007/060218 2007.09.26 EP

PCT/EP2007/060359 2007.10.01 EP

PCT/EP2007/060380 2007.10.01 EP

PCT/EP2007/060373 2007.10.01 EP

60/975,300 2007.09.26 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.09.25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/053236 2008.03.18

(87) PCT申请的公布数据

W02008/116796 EN 2008.10.02

(73) 专利权人 爱克发-格法特公司

地址 比利时莫策尔

(72) 发明人 I·古恩斯 D·昆滕斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 万雪松 韦欣华

(51) Int. Cl.

B41M 3/10 (2006.01)

B41M 5/36 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

B44F 1/06 (2006.01)

B42D 15/00 (2006.01)

G09F 3/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1737882 A, 2006.02.22, 全文.

US 5660925 A, 1997.08.26, 全文.

US 2005/104365 A1, 2005.05.19, 全文.

CN 1761978 A, 2006.04.19, 全文.

审查员 贾燕

权利要求书 1 页 说明书 63 页

(54) 发明名称

带有透明图案的防伪文件和制造带有透明图案的防伪文件的方法

(57) 摘要

包含多个自承聚合膜和在它们之间和它们之上的层的防伪文件,所述多个自承聚合膜包含不包括泡沫并具有永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜;和制造带有永久透明图案的防伪文件的方法,包含下列步骤:对包含多个自承聚合膜和在它们之间和它们之上的层的防伪文件前体依图像施热并任选辅以施加压力,所述多个自承聚合膜包含不包括泡沫的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜。

1. 包含多个自承聚合膜和在它们之间和它们之上的层的防伪文件,所述多个自承聚合膜包括具有作为连续相的线型聚酯和永久透明图案的不包括泡沫的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜,

其中所述线型聚酯含有间苯二甲酸酯作为芳族二羧酸酯单体单元。

2. 根据权利要求 1 的防伪文件,其中所述轴向拉伸自承聚合膜是所述防伪文件的最外聚合膜。

3. 根据权利要求 1 的防伪文件,其中在所述轴向拉伸自承聚合膜的至少一面上提供可透明化的可套印层。

4. 根据权利要求 1 的防伪文件,其中所述轴向拉伸自承聚合膜包含至少一种无机不透明化颜料。

5. 根据权利要求 1 的防伪文件,其中所述轴向拉伸自承聚合膜包含均匀分散在连续相中的玻璃化转变温度高于所述线型聚酯的玻璃化转变温度的非晶高聚物和 / 或熔点高于所述线型聚酯的所述玻璃化转变温度的结晶高聚物。

6. 根据权利要求 5 的防伪文件,其中所述非晶高聚物选自聚甲基丙烯酸甲酯、SAN 聚合物和丙烯腈、丁二烯与苯乙烯的共聚物。

7. 根据权利要求 1 的防伪文件,其中轴向拉伸自承聚合膜是双轴拉伸膜。

8. 根据权利要求 1 的防伪文件,其中所述防伪文件进一步包含嵌入式芯片。

9. 制造如权利要求 1 至 6 任一项所述的防伪文件的方法,包含下列步骤:对包含多个自承聚合膜和在它们之间和它们之上的层的防伪文件前体依图像施热,所述多个自承聚合膜包括具有作为连续相的线型聚酯的不包括泡沫的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜,

其中所述线型聚酯含有间苯二甲酸酯作为芳族二羧酸酯单体单元。

10. 根据权利要求 9 的方法,其中通过对所述防伪文件前体施加压力,辅助所述依图像施热。

11. 根据权利要求 9 的方法,其中通过数字依图像加热法提供所述依图像施加的热。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中所述数字依图像加热法使用激光束或热头。

13. 根据权利要求 9 的方法,其中通过模拟依图像加热法提供所述依图像施加的热。

14. 根据权利要求 13 的方法,其中所述模拟依图像加热法使用加热的压模或红外图像。

15. 包含多个自承聚合膜和在它们之间和它们之上的层的防伪文件前体,所述多个自承聚合膜包括不包含泡沫的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜;所述不包含泡沫的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜具有作为连续相的线型聚酯,

其中所述线型聚酯含有间苯二甲酸酯作为芳族二羧酸酯单体单元。

带有透明图案的防伪文件和制造带有透明图案的防伪文件的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及带有透明图案的防伪文件 (security document) 和制造带有透明图案的防伪文件的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 防伪文件领域不仅包括个人文件,如护照、驾驶执照、保健卡、识别卡和入境文件,如签证和入境票据,还包括货物的认证和标识以避免伪造、篡改和欺诈,如彩票、股票、交易文件、行李上以及药品和笼统而言高价值产品的包装上的标签。

[0004] 术语“识别卡”包括需要持有人识别卡明的卡,并且从护照到确定其国民的国民身份的国民识别卡,再到电子转帐中涉及的卡,如银行卡、工资卡、信用卡和购物卡,再到准许持卡人进入特定区域如公司(雇员证)、军事设施、公用设施、银行的安全保管部门等的安全卡,再到社保卡,再到俱乐部和社团的会员卡。

[0005] 对用于防伪、安全和可追溯用途的文件,例如纸币、股票、票证、信用卡、识别卡件、行李标签和包装标签而言,永久透明图案(例如所谓的水印和所谓的仿水印)是合意的。可以在制造过程中实现纸载体中的永久透明图案,如所谓的水印。

[0006] EP-A 0 203 499 公开了在纸上施加“仿水印”的方法,该方法包括制备含合适量的热敏材料的纸张或纸卷和随后在该纸的一部分表面上施热以使纸的一区域变成半透明的步骤。

[0007] GB 1489084A 公开了在纸张中制造仿造水印的方法,其中使该纸张在所需水印图案中被本身液态并在用辐射激活时可聚合产生具有接近纸的折光指数的不溶树脂基质的透明化组合物浸渍,并通过用活化辐射照射该纸张来使该组合物原位固化。

[0008] US 3,453,358 公开了在不透明可压力聚结膜中形成透明图像的方法,其包括在这类膜中形成图像和通过将增密剂固定在膜孔隙中来稳定该图像的步骤,该方法中的改进包括,对该增密和稳定化膜施以后处理,这基本完全瓦解和破坏该膜上的可聚结涂层的多孔性质以永久密封该增密剂和使该膜中的沉积着小于最大量的增密剂的那些区域更透明。

[0009] EP 0 436 178A2 公开了一种聚合成型制品,其特征在于所述制品由其中分散着交联聚合物微珠的连续取向聚合物基质构成,所述微珠至少部分与空隙空间毗邻,所述微珠以所述取向聚合物重量的 5-50 重量%的量存在,所述空隙空间占据所述制品的 2-60 体积%。EP 0 436 178A2 进一步公开,所述交联聚合物优选包含可聚合有机材料,其是选自下列的一员:具有通式 $\text{Ar}-\text{C}(-\text{R})=\text{CH}_2$ (其中 Ar 代表芳烃基团或苯系芳族卤代烃基且 R 是氢或甲基)的链烯基芳族化合物;丙烯酸酯型单体,包括式 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}')-\text{C}(-\text{OR})=\text{O}$ 的单体,其中 R 选自氢和含有大约 1 至 12 个碳原子的烷基且 R' 选自氢和甲基;氯乙烯与偏二氯乙烯、丙烯腈与氯乙烯、乙烯基溴、具有式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(-\text{R})=\text{O}$ (其中 R 是含有 2 至 18 个碳原子的烷基)的乙烯基酯的共聚物;丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、柠康酸、马来酸、富马酸、油酸、乙烯基苯甲酸;通过使对苯二甲酸和二烷基对苯二甲酸类或其成酯衍生物与 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 系(其中 n 是在 2-10 范围内的整数)二醇反应而制成的并在聚合物分子内具有反应性

烯键的合成聚酯树脂,上述聚酯包括共聚在其中的最多 20 重量%的具有反应性烯属不饱和的第二酸或其酯及其混合物,和选自二乙烯基苯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、富马酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯及其混合物的交联剂。

[0010] US 5,660,925 公开了可认证的防篡改标签,包含:具有第一和第二主表面、紧邻所述第一表面的第一标记、在所述第一表面上的第二标记和紧邻所述第一表面的粘合剂的通常不透明的可透明化微孔化膜;其中通过对所述微孔化膜施加第一液体(其不是所述第一和第二标记的溶剂)由此充分填充所述微孔化膜的孔隙以使所述膜变透明,可以使所述微孔化膜从不透明态变成透明态;其中当所述微孔化膜处于其不透明态时,从所述第二表面观察所述标签时所述第一和第二标记在直观上不可见,当所述微孔化膜处于其透明态时,从所述第二表面观察所述标签时至少所述第一标记直观可见,由此指示所述标签的真实性;其中第二液体(其是所述第二标记的溶剂)的施加使至少一部分所述第二标记穿过所述微孔化膜移向所述第二主表面,由此提供永久直观可见的篡改指示。US 5,660,925 公开了临时透明性而非永久透明性。

[0011] US 5,928,471 公开了在造纸机上制造连续钞票纸卷的方法,所述钞票纸具有低孔隙率并具有沿纸长度重复的许多离散的透明化区域,还具有沿纸长度重复的许多离散区域,它们至少部分具有比周围区域低的克重以在所述区域中提供被所述透明化区域增强的较浅和较深区域,所述方法包括下列步骤:(a) 将水性纤维悬浮液连续沉积到载体表面上以形成连续的湿纸张;(b) 在该湿纸张中形成一系列沿纸张长度重复的离散区域,它们至少部分具有比周围区域低的克重;(c) 从所述湿纸张中排出液体以形成连续的未精处理的(unfinished)多孔吸收性纸张;(d) 用透明化树脂印刷所述未精处理的多孔纸张中的多个位置以提供透明化区域,它们与离散的较低克重区域协作以增强其可见度,该透明化树脂被吸收到纸张中;(e) 使具有离散的印刷透明化区域的所述未上光处理的多孔纸张穿过表面施胶浸渍设备以用表面胶料浸渍所述多孔纸张,以使表面胶料包围透明化区域;(f) 将所得上胶的多孔纸张干燥以形成干燥的多孔纸张;(g) 将所述干燥的多孔纸张研光;和(h) 将所得纸张卷绕成最终钞票纸卷。

[0012] US 2005/0116463A1 公开了特别在印刷介质,特别是通行证和识别卡、塑料缴费卡、信用卡、存储卡等上制造防伪标识(feature)的方法,其中基底(1, 1a, 1b)包括至少一种转换物质,其通过用给定波长(λ , λ_1 , λ_2)的光照射而发生从起始颜色到最终颜色的不可逆变色,其特征在于,基底在初始条件下被该波长(λ , λ_1 , λ_2)的受控光束,特别是激光束如此照射时,由于在转换物质中由此引发的变色,在基底(1)上产生尤其可用肉眼识别的图像。

[0013] US 2005/0104365A1 公开了包含至少一个取向的高熔体强度聚丙烯泡沫层和至少一个防伪元件的防伪基底,其中优选的防伪元件是提供基本透明区域的压花,基本透明是指至少大约 20%,优选至少 30%的 400 至 700 纳米波长光透过 1 毫米厚区域。US 2005/0104365A1 没有定义术语“泡沫”。因此,在公开 US 2005/0104365A1 的发明时使用的术语“泡沫”具有通俗含义,即是通过使许多气泡截留在液体或固体中而形成的物质。US 2005/0104365A1 在对比例中公开,微孔化材料在压花时产生极差的透明性。

[0014] WO 2004/043708A 公开了一种层压防伪文件,其包含:透明或半透明支承层;位于该支承层一面上的第一防伪层;位于该支承层另一面上的第二防伪层;该第一和第二防伪

层具有一起形成复合防伪图像或设计以指示可靠安全状况的防伪区域 ;位于支承层与第一防伪层之间的第一显窃启 (tamper evident) 工具 ;位于支承层与第二防伪层之间的第二显窃启工具,其中在该防伪文件暴露在层压该文件的预定条件下时,至少一个显窃启工具被设置成破坏或以其它方式影响至少一个防伪层以指示不可靠的安全状况。

[0015] US 4,526,803 公开了用静电使一部分基底透明化的方法,包括 :针对预选基底选择具有透明化特性的材料的细碎的可带静电粒子 ;使所述细碎的透明化粒子静电沉积到该基底的预定区域上 ;加热该透明化粒子以在该预定区域形成熔融的透明化材料 ;和通过在该预定区域使熔融的透明化材料流入该基底和使该材料在其中固化,在该预定区域使该基底透明化,从而形成具有透明化区域和不透明区域的基底。

[0016] EP-A 0 618 079 公开了热染料转印系统,其包含与热染料给体片紧密接触的热染料转印受体元件,所述受体元件包含其上具有至少一个与所述染料转印给体片接触的表面的基底、不透明的可接收染料的接收层 (其包含具有不足以提供多于 0.2 的光密度的染料的可热致透明化的微孔聚合物层)。

[0017] JP 2005-271321A1 公开了使用热头通过加热保护层而为记录纸表面提供无光泽面,从而依照所给的热能,由不同光泽度形成透明水印图案。

[0018] 但是,在所有这些公开中,除纸外,在层压或施加到载体上的层中已经实现透明化。因此,现有技术没有教导在聚合物自承膜本身中实现永久透明图案或在自承聚合物膜中获得永久透明图案的方式。

现有技术

[0019] 迄今,下列现有技术文献是申请人已知的 :

[0020] 1986 年 12 月 3 日公开的 EP-A 0 203 499

[0021] 1977 年 10 月 19 日公开的 GB 1489084A

[0022] 1969 年 7 月 1 日公开的 US 3,453,358

[0023] 1991 年 7 月 10 日公开的 EP 0 436 178A2

[0024] 1997 年 8 月 26 日公开的 US 5,660,925

[0025] 1999 年 7 月 27 日公开的 US 5,928,471

[0026] 2005 年 6 月 2 日公开的 US 2005/0116463A1

[0027] 2005 年 5 月 19 日公开的 US 2005/0104365A1

[0028] 2001 年 6 月 21 日公开的 WO 2001/043708A

[0029] 1985 年 7 月 2 日公开的 US 4,526,803

[0030] 1994 年 10 月 5 日公开的 EP-A 0 618 079

[0031] 2005 年 10 月 6 日公开的 JP 2005-271321A1

[0032] 发明方面

[0033] 因此本发明的一个方面是提供具有永久透明图案的防伪文件。

[0034] 因此本发明的另一方面是提供制造带有永久透明图案的防伪文件的方法。

[0035] 可以从下文的描述中看出本发明的其它方面和优点。

[0036] 发明概述

[0037] 已经令人惊讶地发现,通过对轴向拉伸的不透明膜依图像施热,可以获得永久透

明图案,该膜包含下列材料作为连续相:其中分散着碳酸钙的聚丙烯;线型聚酯基质,其中均匀分散着玻璃化转变点高于该线型聚酯的高聚物;线型聚酯基质,其中均匀分散着熔点高于该线型聚酯的结晶聚合物;线型聚酯基质,其中均匀分散着玻璃化转变点高于该线型聚酯的高聚物和熔点高于该线型聚酯的结晶聚合物;和其中均匀分散着致微孔化颜料的线型聚酯。

[0038] 此外,实验已经令人惊讶地表明,可以在整个防伪文件前体中(除提供一个或多个防伪标识外)或在制造该多层体用的一个或多个子元件中实现透明图案。此外,如果在子元件中或甚至在用于制造这种子元件的箔中制造根据本发明的图案,使用压力和/或热的后继层压工艺不会使根据本发明的图案变差,尽管可能经受多个层压工艺,例如层压到粘合箔如聚乙烯或 PETG-箔上然后将所得层压件与其它箔层压,由此获得子元件,然后将不同子元件层压在一起以制造防伪文件前体或防伪文件本身。

[0039] 通过包含多个自承聚合膜和在它们之间和它们之上的层的防伪文件实现本发明的方面,所述多个自承聚合膜包含不包括泡沫并具有永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜。

[0040] 也通过制造带有永久透明图案的防伪文件的方法实现本发明的方面,所述方法包含下列步骤:对包含多个自承聚合膜和在它们之间和它们之上的层的防伪文件前体依图像施热并任选辅以施加压力,所述多个自承聚合膜包含不包括泡沫的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜。

[0041] 在发明详述中公开本发明的优选实施方案。

[0042] 发明详述

[0043] 定义

[0044] 用于公开本发明的术语孔隙或微孔是指例如由于引发孔隙的粒子(该粒子由与聚合物基质不混溶的粒子引发)而在拉伸过程中在取向聚合膜中可形成的微孔、微小闭孔、空腔、或孔或孔化(cellulation)。该孔隙或微孔可以是未填充的或被空气或某类蒸气填充。即使一开始未填充,该空隙或微孔也可能随时间经过而被空气或某类蒸气填充。

[0045] 术语“不透明的”是指根据 ASTM D589-97 或根据 TAPPI,360Lexington Avenue, New York,USA 出版的不透明度试验 T425m-60 测得的大于 90%的可见光不透百分率。不透明度的备选衡量标准是光密度和可见光透射比。例如,YUP0 合成纸通常被视为不透明并具有用带有可见光滤光器的 MacBeth TR924 密度计测得的 1.25 的光密度。通过用 ULTRASCAN 分光光度计测量,测得来自 FOLIENWERK WOLFEN GMBH 的 500 微米厚的含大约 10 重量%二氧化钛的“不透明 PETG”箔具有 0.3%的透射比,相当于 2.52 的光密度。通过用 ULTRASCAN 分光光度计测量,测得分别来自 FOLIENWERK WOLFEN GMBH 和 AMCOR 的 500 微米和 50 微米厚的含大约 6 重量%二氧化钛的“不透明 PETG”箔分别具有 1.0 至 1.6%和 21.5%的透射比,相当于 1.8 至 2.0 的光密度。因此,光密度高于 0.65 的箔可以被视为基本不透明。

[0046] 用于公开本发明的术语膜是具有特定组成的挤出片材、或由通过具有相同或不同组成的液体的共挤制成的具有相同或不同组成的多个膜彼此接触构成的片材。术语膜也适用于轴向和双轴拉伸膜。术语膜和箔在本公开中可互换使用。

[0047] 用于公开本发明的术语“轴向拉伸”是通用术语,其是指轴向拉伸法并包括在一个或多个方向拉伸的可能性。

[0048] 用于公开本发明的术语泡沫是指通过使许多气泡截留在液体或固体中而形成的物质,例如通过掺入如 US 2005/0104365A1、W002/00982A1 和 US 6,468,451 中公开的化学或物理发泡剂而产生。

[0049] 用于公开本发明的术语“防伪文件前体”是指可直接用于制造防伪文件(即,能用其制造防伪文件)的任何子构造。

[0050] 用于公开本发明的术语“线型聚酯中的二羧酸酯单体单元”是指衍生自二羧酸或其酯的单体单元。

[0051] 用于公开本发明的术语“线型聚酯中的二亚甲基脂族单体单元”是指衍生自二亚甲基脂族二醇或其醚的单体单元,其中该术语脂族包括脂环族。

[0052] 用于公开本发明的术语线型聚酯是指包含烃二亚甲基和二羧酸酯单体单元的聚酯。

[0053] 用于公开本发明的术语线型芳族聚酯是指包含脂族二亚甲基和芳族二羧酸酯单体单元的聚酯。

[0054] 用于公开本发明的术语密度是指 100 毫米 × 100 毫米膜片(具有用带有直径 3 毫米的球端的感应探头接触测得的厚度)的重量除以其体积。该值假定该膜片的表面平坦并彼此平行。该值对应于 EP-A 0 496 323 和 WO 2005/105903A 中报道的表现密度值。

[0055] 用于公开本发明的术语可热致透明化是指能够在施热时提供用带有可见光滤光器的密度计以透射模式(例如使用 MacBeth TR924 密度计)测得的至少 0.2 的光密度差。

[0056] 用于公开本发明的术语非晶高聚物是指具有高分子量(有时任意标为高于 10,000)和小于 10% 的结晶度的聚合物。

[0057] 结晶度可通过几种实验技术测定,包括:(i)x-射线衍射,其中结晶度 = $I_c / (I_c + K_x I_a)$,其中 I_c 和 I_a 是结晶和非晶相分别在合适的角区间内散射的累积强度,且 K_x 是校准常数;(ii)量热法,其中结晶度 = $\Delta h_{fus} / \Delta h_{fus,c}$,其中 h_{fus} 是样品的比熔化焓, $\Delta h_{fus,c}$ 是完全结晶聚合物的比熔化焓;(iii)密度测量,其中结晶度 = $\rho_c(\rho - \rho_a) / [\rho(\rho_c - \rho_a)]$,其中 ρ 、 ρ_c 和 ρ_a 分别是样品、完全结晶聚合物和完全非晶聚合物的密度;和(iv)红外光谱学(IR),其中结晶度 = $(1/a_c \rho l) \log_{10}(I_0/I)$,其中 I_0 和 I 分别是归因于结晶部分的在吸收带频率下的入射和透射强度, a_c 是结晶材料的吸收率,且 l 是样品的厚度。

[0058] 用于公开本发明的术语结晶高聚物是指具有高分子量(有时任意标为高于 10,000)和至少 10% 的结晶度的聚合物。

[0059] 用于公开本申请的术语无机不透明化颜料是指能够不透明化(即导致更不透明)的颜料,其包括折光指数至少 1.4 和低于 2.0 的基本白色的无机颜料,和分散在聚合物中时能够在拉伸时由于微孔化而造成不透明性的颜料。

[0060] 用于公开本发明的术语增白剂是指在环境紫外线的影响下表现出蓝色发光的白色/无色有机化合物。

[0061] 用于公开本发明的术语“载体”是指“自承材料”以使其区别于可以以溶液或分散体形式涂布、蒸发或溅射在载体上但本身不自承的“层”。其也包括任选的导电表面层以及粘合所必需的任何处理或为助粘而施加的层。

[0062] 用于公开本发明的术语“水印”是指在不透明背景中的透明图像或在透明背景中的不透明图像。水印可以以透射和/或反射方式检出,例如通过对着光把持该箔。

[0063] 用于公开本发明的术语可套印是指能够通过常规击打式和 / 或非击打式印刷法套印。

[0064] 用于公开本发明的术语常规印刷法包括,但不限于,喷墨印刷、凹版印刷、丝网印刷、苯胺印刷、胶印、压印 (stamp printing)、照相凹版印刷、染料转印、热升华印刷以及热和激光诱发法。

[0065] 用于公开本发明的术语图案是指可呈现线、正方形、圆形或任何无规构造的任何形式的不连续层。

[0066] 用于公开本发明的术语层是指覆盖被称作例如载体的实体的整个区域的 (连续) 涂层。

[0067] 用于公开本发明的术语“不透明膜”是指能提供与透明图像的足够对比度以使该图像清晰可见的膜。不透明膜可以是“不透光 (opaque) 膜”,但不必完全不透光以致没有残留的半透明性,即没有光透过该膜。用 MacBeth TR924 密度计透过可见光滤光器以透射方式测得的光密度可以提供膜不透明度的衡量标准。ISO 2471 涉及纸背衬的不透明度并在涉及纸的该性质时适用,该性质控制一张纸在视觉上遮蔽下方的类似纸张上的印刷品的程度,并将不透明度定义为是“带有黑色背衬的单张纸的光反射系数与带有白色反射背衬的相同样品的本征光反射系数的以百分率表示的比率”。80 克 / 平方米复印纸例如是白色不透明的并具有根据 ISO 5-2 用 MacBeth TR924 密度计透过黄色滤光器测得的 0.5 的光密度,金属化膜通常具有 2.0 至 3.0 的光密度。

[0068] 用于公开本发明的术语透明是指具有透射至少 50% 入射可见光而基本不使其漫反射,优选透射至少 70% 入射可见光而基本不使其漫反射的性质。

[0069] 用于公开本发明的术语挠性是指能够在不破损的情况下依循曲面物体 (如鼓) 的曲率。

[0070] 用于公开本发明的术语“着色剂”是指染料和颜料。

[0071] 用于公开本发明的术语“染料”是指在其应用介质中和在相关环境条件下具有 10 毫克 / 升或更大的溶解度的着色剂。

[0072] 术语“颜料”在经此引用并入本文的 DIN 55943 中定义为是在相关环境条件下几乎不溶于分散介质因此在其中具有小于 10 毫克 / 升溶解度的无机或有机、彩色或非彩色着色剂。

[0073] 防伪文件

[0074] 通过包含多个自承聚合膜和在它们之间和它们之上的层的防伪文件实现本发明的方面,所述多个自承聚合膜包含不包括泡沫并具有永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜。

[0075] 不包括泡沫并具有永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜可用于取代防伪卡中的 PET、PETG、PC、PP、Teslin 或 PVC,即代替构成防伪文件主体的材料。

[0076] 防伪文件传统上包含多层体,子层是涂层、印刷品、粘合层和薄塑料箔。使用防伪印刷技术,如胶印、凹版印刷和丝网印刷。

[0077] 通常,使用涂层、印刷品、粘合层和薄塑料箔通过涂布、印刷、层压、共挤和其它常规技术制造最终多层体的子元件,将这些子元件层压在一起以制造最终多层体,可以在其上施加进一步的防伪标识 (features)。

[0078] 根据本发明的防伪文件的第一实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明自承聚合膜是所述防伪文件的最外聚合膜。

[0079] 根据本发明的防伪文件的第二实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明轴向拉伸自承聚合膜是所述防伪文件的最外聚合膜,且所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的自承聚合膜带有可透明化的可套印层,即适用于击打式或非击打式印刷,例如喷墨印刷。通过施加具有适当折光指数的液体(其也可以依图像施加)而透明化的可透明化的多孔层如 EP-A 1 362 710 和 EP-A 1 398 175 中所公开。可以在所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜的表面上的字母数字字符、压花图案、任选压花全息图和连续、半色调或数字图像中的至少一种上提供这种可透明化的可套印层。

[0080] 根据本发明的防伪文件的第三实施方案,在所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜的至少一面上提供透明或半透明的可套印层,即适用于击打式或非击打式印刷。可以在所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜的表面上的字母数字字符、压花图案、任选压花全息图、连续图像、半色调图像和数字图像中的至少一种上提供这种透明可套印层。

[0081] 一部分该可透明化的多孔接收层的透明化可本身产生图像,或不透明多孔接收层的非透明化区域可本身构成图像。该永久透明图案可以例如是纸币、股票、票证、信用卡、识别卡件或行李标签和包装标签的一部分。此外,通过该透明化层中的透明图像/水印与载体中的永久透明图案的相对定位,可以提供附加的防伪标识(feature)。

[0082] 根据本发明的防伪文件的第四实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明轴向拉伸自承聚合膜是所述防伪文件的最外聚合膜,且所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的自承聚合膜带有喷墨接收层。典型的接收层在水性或溶剂油墨或糊料的情况下是多孔的以实现迅速的触摸干燥,或在相变油墨或可固化油墨,例如可辐射固化油墨的情况下是无孔的。多孔接收层通常包含至少一种颜料,如二氧化硅或氧化铝;至少一种粘合剂,如苯乙烯-丙烯酸酯-丙烯酸三元共聚物的铵盐;表面活性剂,例如阴离子型表面活性剂,如脂族磺酸盐;任选均化剂,如聚二甲基硅氧烷,和任选媒染剂。

[0083] 根据本发明的防伪文件的第五实施方案,所述防伪文件的最外聚合膜是不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜。

[0084] 根据本发明的防伪文件的第六实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜构成所述防伪文件的芯。

[0085] 根据本发明的防伪文件的第七实施方案,双轴拉伸聚酯膜是防伪文件两面上的最外膜,其中至少一个所述双轴拉伸聚酯膜是透明的。

[0086] 根据本发明的防伪文件的第八实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含作为连续相的聚合物和均匀分散在其中的玻璃化转变温度高于所述连续相的玻璃化转变温度的非晶高聚物和/或熔点高于所述连续相的所述玻璃化转变期的结晶高聚物,其中至少部分交联的非晶高聚物是优选的。

[0087] 根据本发明的防伪文件的第九实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜是双轴拉伸膜。

[0088] 根据本发明的防伪文件的第十实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图

案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含聚烯烃作为连续相,其中全同立构聚丙烯或全同立构聚(4-甲基戊烯)是优选的。

[0089] 根据本发明的防伪文件的第十一实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,在所述连续相线型聚酯基质中均匀分散着该膜的 5 至 35 重量%,优选 7 至 30 重量%,特别优选 9 至 25 重量%的高聚物,该高聚物是玻璃化转变点高于该线型聚酯的玻璃化转变温度的非晶高聚物和/或熔点高于该线型聚酯的玻璃化转变温度的结晶高聚物。

[0090] 根据本发明的防伪文件的第十二实施方案,所述图案是水印。

[0091] 根据本发明的防伪文件的第十三实施方案,所述防伪文件进一步包含嵌入式芯片。

[0092] 根据本发明的防伪文件的第十四实施方案,所述防伪文件进一步包含嵌入式芯片且所述嵌入式芯片具有接触表面。

[0093] 根据本发明的防伪文件的第十五实施方案,所述防伪文件是识别卡。

[0094] 根据本发明的防伪文件的第十六实施方案,所述防伪文件是识别卡且所述识别卡具有符合 ISO 7810 的格式。

[0095] 根据本发明的防伪文件的第十七实施方案,所述防伪文件进一步包含嵌入式芯片且所述防伪文件是符合 ISO 7816 和/或 ISO 14443 的识别卡。

[0096] 根据本发明的防伪文件的第十八实施方案,所述永久透明图案在透射下(即用 400 至 700 纳米波长范围内的透射光)可见。

[0097] 根据本发明的防伪文件的第十九实施方案,该图案在反射下(即用 400 至 700 纳米波长范围内的反射光)可见。

[0098] 根据本发明的防伪文件的第二十实施方案,该图案具有至少 0.15,优选至少 0.25,特别优选至少 0.35,尤其优选至少 0.45 的相对于背景的光密度差。

[0099] 根据本发明的防伪文件的第二十一实施方案,该图案具有至少 15%,优选至少 25%,特别优选至少 35%,尤其优选至少 45%的相对于背景的光密度差。

[0100] 根据本发明的防伪文件的第二十二实施方案,该图案可触知。

[0101] 根据本发明的防伪文件的第二十三实施方案,该图案可通过光泽度的变化感知。

[0102] 根据本发明的防伪文件的第二十四实施方案,所述不包括泡沫的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜是白色的,即为该图案提供背景的不透明轴向拉伸自承膜是白色的。

[0103] 根据本发明的防伪文件的第二十五实施方案,所述不包括泡沫的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜是有色的。

[0104] 根据本发明的防伪文件的第二十六实施方案,所述不包括泡沫的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步含有至少一种着色剂。

[0105] 根据本发明的防伪文件的第二十七实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明自承微孔聚合膜不包括发泡剂和/或发泡剂分解产物。

[0106] 根据本发明的防伪文件的第二十八实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含作为连续相的聚合物和均匀分散在其中的玻璃化转变温度高于该连续相的玻璃化转变温度的非晶高聚物和/或熔点高于该连续相的玻璃化转变期的结晶高聚物和总浓度为该膜的 0.5 至 5 重量%的以均具有至少 2.0 折

光指数的粒子形式无机不透明化颜料。

[0107] 根据本发明的防伪文件的第二十九实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜带有字母数字字符、压花图案、任选压花全息图、连续图像、半色调图像和数字图像中的至少一种。

[0108] 根据本发明的防伪文件的第三十实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜带有胶层。该胶层能够改进该聚合膜的润湿性和粘合性,并优选包含聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚(酯聚氨酯)树脂或丙烯酸树脂。

[0109] 根据本发明的防伪文件的第三十一实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜具有大约 12 微米至大约 500 微米的厚度,大约 15 微米至大约 300 微米是优选的,大约 25 微米至大约 200 微米特别优选且大约 50 微米至大约 150 微米尤其优选。

[0110] 该永久透明图案可本身构成图像或该膜的非透明化区域可构成图像。该永久透明图案可以是例如,纸币、股票、票证、信用卡、识别卡件或行李标签和包装标签的一部分,并且是尽可能难以伪造的大量防伪标识之一。这类附加的防伪标识包括防伪印刷、全息图、发光珠和发光线。不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜中的永久透明图案可以是复合层压件中所含的箔之一。

[0111] 所述不透明微孔化轴向拉伸聚合膜可进一步含有其它成分,如抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂和阻燃剂。

[0112] 该挤出膜具有大约 10 微米至大约 6000 微米的厚度,大约 100 至大约 5000 微米的厚度是优选的,大约 200 微米至大约 3000 微米的厚度特别优选,大约 500 微米至大约 2000 微米的厚度尤其优选。

[0113] 不包括泡沫的不透明微孔化轴向拉伸聚合膜

[0114] 通过例如在纵向或与纵向垂直的方向(横向)上拉伸,使该厚膜取向,由此制造所述不包括泡沫的不透明微孔化轴向拉伸聚合膜。该不透明微孔化轴向拉伸膜优选双轴拉伸。通过首先在一个方向(例如纵向=MD)上拉伸,然后在第二方向[例如垂直于纵向=TD(横向)]上拉伸,使该膜取向,由此实现双轴拉伸。这使聚合物链取向,由此提高密度和结晶度。可以借助以符合所需拉伸比的不同速度运行的两个辊,通过相对于挤出速度 V_1 设定旋转辊的表面速度 V_2 以使拉伸比为 V_2/V_1 ,进行纵向取向。纵向拉伸比应足以制造孔隙。

[0115] 可以使用本领域已知用于制造轴向和双轴取向聚酯膜的任何纵向拉伸操作。例如,使合并的膜层从一对红外线加热器之间通过,其在发生拉伸的区域中将各层加热至高于聚酯玻璃化转变温度(对聚对苯二甲酸乙二酯而言为大约 80°C) 的温度。拉伸温度应该接近连续相聚合物的玻璃化转变温度以改进不透明性。此外,拉伸温度应低于非晶高聚物的玻璃化转变温度或结晶高聚物的熔点。在聚对苯二甲酸乙二酯的情况下,通常在大约 80 至大约 130°C 下进行纵向拉伸。在纵向拉伸过程中,由于在纵向延伸的膜中由分散聚合物的各粒子产生的孔隙,实现不透明性。

[0116] 与纵向拉伸方向基本成 90° 角进行横向拉伸,该角度通常为大约 70° 至 90° 。对于横向拉伸,通常使用适当的拉辐机,将膜的两个边缘都夹住,然后通过例如穿过热空气加热器(其将该膜加热至高于连续相的玻璃化转变温度)来加热其上任选带有至少一个底漆层的轴向拉伸膜,由此拉向两边。在比连续相的玻璃化转变温度高等于或小于 30°C 的温度

下横向拉伸,比连续相的玻璃化转变温度高等于或小于 20℃的温度是优选的,比连续相的玻璃化转变温度高等于或小于 10℃的温度特别优选。在聚对苯二甲酸乙二酯及其共聚物的情况下,在大约 80 至大约 170℃进行横向拉伸,大约 90 至大约 160℃是优选的,大约 85 至大约 150℃特别优选。膜的横向拉伸导致孔隙横向延伸。

[0117] 根据本发明的双轴拉伸聚合膜的制造优选通过在 $> 2.5\text{N/mm}^2$ 的拉伸张力下纵向拉伸厚膜来制造, $> 5.0\text{N/mm}^2$ 的拉伸张力是优选的, $> 7.0\text{N/mm}^2$ 的拉伸张力特别优选。在任选中骤冷后,在纵向拉伸后,在 $> 2.5\text{N/mm}^2$ 的拉伸张力下 ($> 4.0\text{N/mm}^2$ 的拉伸张力是优选的),在比连续相的玻璃化转变温度高优选等于或小于 30℃的温度下,优选在比连续相的玻璃化转变温度高等于或小于 20℃的温度下,与第一拉伸过程基本成 90° 角地横向拉伸至初始长度的至少两倍。可实现的拉伸张力随拉伸温度降低而提高。

[0118] 纵向和横向拉伸可例如用 Brückner 制造的装置同时进行。

[0119] 该制造方法可进一步包含热固着步骤作为进一步步骤以防止收缩。

[0120] 纵向拉伸比通常为大约 2 至大约 6,大约 2.5 至大约 5 的范围是优选的,大约 3 至大约 4 的范围特别优选。该拉伸比越高,不透明度越高。

[0121] 任选横向拉伸比通常为大约 2 至大约 6,大约 2.5 至大约 5 的范围是优选的,大约 3 至大约 4 的范围特别优选。在较高拉伸比下以及在较低横向拉伸温度下,不透明度提高。

[0122] 使该轴向或双轴拉伸膜穿过第二组热空气干燥器,其将温度 160 至 240℃的热空气吹到膜层上以热定形或热固着该膜层。热定形温度必须足以获得聚酯的结晶,但必须小心不使该层过热,因为孔隙会坍塌。另一方面,提高热定形温度改进了膜的尺寸稳定性。通过改变热定形温度,可以获得性能的适当混合。在聚对苯二甲酸乙二酯的情况下,优选的热定形或热固着温度为至少 140℃,优选至少 150℃,特别优选至少 175℃。

[0123] 在纵向拉伸之前或之后,可以通过涂布装置,如气刀涂布系统将第一胶层,所谓的底漆层涂施到未成孔聚酯层上。该第一胶层例如由胶乳形式的由于存在共聚的不饱和羧酸而具有一定的亲水官能性的(甲基)丙烯酸酯共聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯、磺化聚酯、苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物或含氯化物的共聚物如偏二氯乙烯共聚物形成,其以水分散体形式涂施。

[0124] 一部分该可透明化的多孔接收层的透明化可本身产生图像,或不透明多孔接收层的非透明化区域可本身构成图像。该永久透明图案可以例如是纸币、股票、票证、信用卡、识别卡件或行李标签和包装标签的一部分。

[0125] 本发明中使用的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜可以通过包含下列步骤的方法制造:i) 在捏合机或挤出机中混合线型聚酯、高聚物即玻璃化转变温度高于该线型聚酯的玻璃化转变温度的非晶高聚物和/或熔点高于该线型聚酯的玻璃化转变温度的结晶高聚物,以及任选 $\leq$ 该膜的 3 重量%的无机不透明化颜料以及任选 $\leq$ 该膜的 0.5 重量%的增白剂,ii) 将步骤 i) 中制成的混合物以厚膜形式成型然后骤冷至室温,iii) 在所述非晶高聚物的玻璃化转变温度和所述线型聚酯的玻璃化转变温度之间或在所述结晶高聚物的熔融温度和所述线型聚酯的玻璃化转变温度之间的温度下以 $> 2.5\text{N/mm}^2$ 的拉伸张力将所述厚膜纵向拉伸至初始长度的至少两倍,和 iv) 任选在所述非晶高聚物的玻璃化转变温度和所述线型聚酯的玻璃化转变温度之间或在所述结晶高聚物的熔融温度和所述线型聚酯的玻璃化转变温度之间的温度下以 $> 2.5\text{N/mm}^2$ 的拉伸张力将所述厚膜横向拉伸至初始长度

的至少两倍。该方法的步骤 iii) 和 iv) 可以同时进行, 且该方法可进一步包含热松弛步骤。

[0126] 在纵向拉伸之前或之后, 可以通过涂布装置, 如气刀涂布系统将第一底层 (或称作胶层或底漆层) 涂施到未成孔聚酯层上。该第一胶层例如由胶乳形式的由于存在共聚的不饱和羧酸而具有一定的亲水官能性的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物、聚 (甲基) 丙烯酸酯、聚氨酯、磺化聚酯或含氯化物的共聚物如偏二氯乙烯共聚物形成, 其以水分散体形式涂施。或者, 可以通过涂布、印刷, 例如凹版印刷或层压法施加粘合剂层。

[0127] 归因于微孔的膜的光密度

[0128] 通过随膜厚度测量无成孔成分的膜的光密度以提供对比值, 获得用可见光滤光器透射测得的归因于微孔的膜光密度。因此如下获得用可见光滤光器透射测得的归因于孔隙的膜光密度: 双轴拉伸已添加了孔隙诱发成分的组合物, 并在根据纵向和横向拉伸比预计出的膜厚度下, 从无孔隙诱发成分的膜组合物的用可见光滤光器透射测得的光密度中减去用可见光滤光器透射测得的光密度。

[0129] 线型聚酯

[0130] 如果该轴向拉伸聚合膜的连续相是聚酯, 由本发明提供的包括永久透明图案的轴向拉伸自承膜可以在不损失机械功能, 如弯曲和磨损性质的情况下代替防伪文件构造中的轴向拉伸聚酯膜。可以与该包括永久透明图案的轴向拉伸聚酯膜一起使用常规粘合层, 如聚乙烯、聚氨酯粘合剂和 PETG, 并且可以使用 120 至 150°C 的层压温度。该包括永久透明图案的轴向拉伸聚酯膜可以在 180°C 下在无粘合层的情况下层压到轴向拉伸聚 (对苯二甲酸乙二酯) 上和 160°C 下直接层压到 PETG 上。

[0131] 根据本发明的防伪文件的第三十二实施方案, 所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相, 优选包含至少一种芳族聚酯树脂的线型聚酯是优选的, 具有基本由至少一种芳族二羧酸和至少一种脂族二醇构成的单体组分的线型聚酯特别优选。在加热时, 例如在挤出机中混合过程中, 所存在的不同线型聚酯树脂会发生复分解、缩合和解缩合 (decondensing) 以在足够长的加热后演化成单一树脂。

[0132] 如果该微孔化的膜的连续相是聚酯基质, 其可以包含任何聚酯, 优选包含聚 (对苯二甲酸乙二酯) 或其共聚物。合适的聚酯包括由芳族、脂族或脂环族二羧酸或其酯 (该二羧酸酯基团具有 4-20 个碳原子) 和脂族 (包括脂环族) 二醇或其醚 (该脂族二亚甲基具有 2-24 个碳原子) 及其混合物制成的那些。合适的芳族二羧酸酯的实例包括对苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯、邻苯二甲酸酯、萘二羧酸酯和钠代磺基间苯二甲酸酯。合适的脂族二羧酸酯的实例包括丁二酸酯、戊二酸酯、己二酸酯、壬二酸酯 (来自壬酸)、癸二酸酯、反丁烯二酸酯、顺丁烯二酸酯 (来自顺丁烯二酸) 和衣康酸酯。合适的脂环族二羧酸酯的实例是 1,4- 环己 - 二羧酸酯、1,3- 环己 - 二羧酸酯和 1,3- 环戊 - 二羧酸酯。合适的脂族二亚甲基的实例包括亚乙基、亚丙基、甲基亚丙基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、新亚戊基 $[-CH_2C(CH_3)_2-CH_2-]$ 、1,4- 环己烷 - 二亚甲基、1,3- 环己烷 - 二亚甲基、1,3- 环戊烷 - 二亚甲基、降冰片烷 - 二亚甲基、 $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_n-$ (其中 n 是整数, 1 至 5 是优选的) 及其混合物。

[0133] 这类聚酯是本领域中公知的并且可以通过公知技术, 例如 US2, 465, 319 和 US 2, 901, 466 中所述的那些技术制造。

[0134] 优选的连续基质聚合物是具有由对苯二甲酸或萘二甲酸和至少一种选自乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-内,3-内降冰片烷二甲醇和1,4-环己烷二甲醇的二醇生成的重复单元的那些。可用少量其它单体改性的聚(对苯二甲酸乙二酯)尤其优选。其它合适的聚酯包括通过掺入合适量的共酸(co-acid)组分,如均二苯代乙烯二羧酸而形成的液晶共聚酯。这类液晶共聚酯的实例是US 4,420,607、US 4,459,402和US 4,468,510中公开的那些。

[0135] 根据本发明的防伪文件的第三十三实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含数均分子量为10,000至30,000的线型聚酯作为连续相。

[0136] 根据本发明的防伪文件的第三十四实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含具有在60重量%苯酚和40重量%邻二氯苯的0.5g/dL溶液在25℃下测得的至少0.45dl/g的特性粘度的线型聚酯作为连续相,0.48至0.9dl/g的特性粘度是优选的,0.5至0.85dl/g的特性粘度特别优选,0.55至0.8dl/g的特性粘度尤其优选。

[0137] 根据本发明的防伪文件的第三十五实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含含有聚(对苯二甲酸乙二酯)或其共聚物的线型聚酯作为连续相。

[0138] 根据本发明的防伪文件的第三十六实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含具有选自对苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯和萘二羧酸酯的芳族二羧酸酯单体单元的线型聚酯作为连续相。

[0139] 根据本发明的防伪文件的第三十七实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,其中该线型聚酯中至少1摩尔%的芳族二羧酸酯单体单元是间苯二甲酸酯单体单元,至少3摩尔%是优选的,至少5摩尔%特别优选。

[0140] 根据本发明的防伪文件的第三十八实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,其中该线型聚酯中30摩尔%或更少的芳族二羧酸酯单体单元是间苯二甲酸酯单体单元,20摩尔%或更少是优选的,18摩尔%或更少特别优选,15%或更少尤其优选。

[0141] 根据本发明的防伪文件的第三十九实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,其中该脂族二亚甲基单体单元选自亚乙基、四亚甲基和1,4-环己烷-二亚甲基。

[0142] 根据本发明的防伪文件的第四十实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,是新亚戊基或1,4-环己烷二亚甲基单体单元,至少3摩尔%是优选的,至少5摩尔%特别优选。

[0143] 根据本发明的防伪文件的第四十一实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,其中该线型聚酯中30摩尔%或更少的脂族二亚甲基单体单元是新亚戊基或1,4-环己烷二亚甲基单体单元,20摩尔%或更少是优选的,18摩尔%或更少特别优选,15%或更少尤其优选。

[0144] 根据本发明的防伪文件的第四十二实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透

明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,该线型聚酯进一步包含电导率增强添加剂,例如在该熔体中离子化以产生增强的电导率的金属盐,如乙酸镁、锰盐和硫酸钴。合适的盐浓度为大约 3.5×10^{-4} 摩尔 / 摩尔聚酯。提高的聚酯熔体粘度能实现熔体在保持在 5 至 25℃ (优选 15 至 30℃) 以冷却挤出物的冷却辊上的改进的钉销式固定性 (pinning), 由此能够实现更高拉伸力并因此实现提高的孔隙形成和更高的不透明化程度。

[0145] 根据本发明的防伪文件的第四十三实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含具有 40 至 150℃, 优选 50 至 120℃, 特别优选 60 至 100℃ 的玻璃化转变温度的线型聚酯作为连续相。

[0146] 根据本发明的防伪文件的第四十四实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含含有聚(对苯二甲酸乙二酯)和聚(对苯二甲酸 1,4-亚环己基二亚甲基酯)的线型聚酯共混物作为连续相。

[0147] 非晶高聚物

[0148] 本发明中使用的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜中所用的非晶高聚物具有比连续相(该高聚物分散在其中),例如线型聚酯的玻璃化转变温度高的玻璃化转变温度。聚(对苯二甲酸乙二酯)例如具有大约 80℃ 的玻璃化转变温度。

[0149] 各种非晶高聚物的玻璃化转变温度和折光指数列在下表中:

[0150]

	T_g [°C]	在 589.3 纳米下的钠线折光指数 [ASTM D642]
聚苯乙烯	100	1.57-1.60
聚- α -甲基-苯乙烯	168	1.610
聚-4-甲基-苯乙烯	93	-
聚- α -乙烯基-萘	159	1.6818
聚丙烯腈	85	1.514, 1.5187
聚甲基丙烯腈	120	1.520
聚甲基丙烯酸甲酯	105	1.49, 1.4893
聚丙烯酰胺	165	-
丙烯腈和苯乙烯的共聚物	112	1.56-1.57, 1.57
28.5 重量%丙烯腈和 71.5 重量%苯乙烯的共聚物	108	1.56-1.57, 1.57
ABS	110	1.53-1.54

[0151] 根据本发明的防伪文件的第四十五实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,其中分散着至少部分交联的非晶高聚物,例如至少部分交联的聚(甲基丙烯酸甲酯)或丙烯腈和苯乙烯的至少部分交联的共聚物。

[0152] 根据本发明的防伪文件的第四十六实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,其中分散着具有至少 10% 的交联程度的非晶高聚物。

[0153] 根据本发明的防伪文件的第四十七实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,其中分散着包含至少一个链聚合嵌段的非晶高聚物。

[0154] 根据本发明的防伪文件的第四十八实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,其中分散着选自聚甲基丙烯酸甲酯、SAN 聚合物和丙烯腈、丁二烯与苯乙烯的共聚物的非晶高聚物。

[0155] 根据本发明的防伪文件的第四十九实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,其中分散着包含至少一个链聚合嵌段的非晶高聚物,且所述至少一个链聚合嵌段选自聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、SAN- 聚合物、聚丙烯酸酯、丙烯酸酯共聚物、聚甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯- 共聚物。

[0156] 根据本发明的防伪文件的第五十实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,其中分散着包含至少一个选自 SAN- 聚合物、ABS- 聚合物和 SBS- 聚合物的链聚合苯乙烯共聚物嵌段的非晶高聚物。

[0157] 本发明的 SAN 聚合物添加剂是基本由苯乙烯类单体组分(包括苯乙烯以及 α - 低碳烷基取代的苯乙烯或其混合物)和丙烯腈类单体组分(包括丙烯腈以及 α - 低碳烷基取代的丙烯腈或其混合物)的无规共聚物构成的已知类型的聚合物。低碳烷基是指具有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基,例如甲基、乙基、异丙基和叔丁基。在易得的 SAN 聚合物中,苯乙烯组分通常是苯乙烯、 α - 直链烷基取代的苯乙烯,通常 α - 甲基- 苯乙烯,或其混合物,其中苯乙烯是优选的。类似地,在易得的 SAN 聚合物中,丙烯腈组分通常是丙烯腈、 α - 甲基- 丙烯腈或其混合物,其中丙烯腈是优选的。

[0158] 在 SAN 聚合物中,苯乙烯组分以主要重量比例,即以苯乙烯组分和丙烯腈组分总重量的高于 50%,通常大约 65% 至大约 90%,尤其是大约 70% 至大约 80% 的重量比例存在。丙烯腈组分以次要比例,即以苯乙烯单体组分和丙烯腈单体组分总重量的小于 50%,通常大约 10% 至大约 35%,尤其大约 20% 至 30% 的重量比例存在。苯乙烯- 丙烯腈共聚物目前可以以 15 至 35 重量% 的丙烯腈含量购得,18 至 32 重量% 是优选的,21 至 30 重量% 特别优选。

[0159] 在下列文献中更特别地确认和描述了 SAN 聚合物类型:R. E. Gallagher, US 3,988,393,1976 年 10 月 26 日颁发(尤其是在第 9 栏,第 14-16 行和权利要求 8 中), "Whittington's Dictionary of Plastics", Technomic Publishing Co., 第一版,1968,第 231 页,标题为“苯乙烯- 丙烯腈共聚物 (SAN)”的部分中,和 R. B. Seymour, "Introduction to Polymer Chemistry", McGraw-Hill, Inc., 1971,第 200

页（最后两行）至第 201 页（第一行）。在“Encyclopedia of Polymer Science and Technology”，JohnWiley and Sons, Inc.，第 1 卷，1964，第 425-435 页中更特别描述了通过苯乙烯和丙烯腈的共聚制备 SAN 聚合物。

[0160] 根据本发明的防伪文件的第五十一实施方案，所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相，其中分散着 SAN 聚合物。

[0161] 根据本发明的防伪文件的第五十二实施方案，所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相，其中分散着具有 15 至 35 重量%的 AN- 单体单元浓度的 SAN 聚合物。

[0162] 根据本发明的防伪文件的第五十三实施方案，所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相，其中分散着浓度为该膜的至少 5 重量%的 SAN 聚合物，该膜的至少 10 重量%是优选的，至少 12 重量%特别优选。

[0163] 根据本发明的防伪文件的第五十四实施方案，所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相，其中分散着浓度为 35 重量%或更低的 SAN 聚合物，25%或更低的浓度是优选的，20 重量%或更低的浓度特别优选。

[0164] 根据本发明的防伪文件的第五十五实施方案，所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相，其中分散着数均分子量为 30,000 至 100,000，优选 32,000 至 80,000，特别优选 35,000 至 70,000，尤其优选 40,000 至 60,000 的未交联 SAN 聚合物。典型的 SAN- 聚合物具有 45,000 至 54,000 的数均分子量和 1.2 至 2.5 的聚合物分散度 (M_w/M_n)。

[0165] 根据本发明的防伪文件的第五十六实施方案，所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相，其中分散着重均分子量为 50,000 至 200,000，优选 75,000 至 150,000 的未交联 SAN 聚合物。SAN 聚合物的分子量越高，分散的 SAN 聚合物粒子的尺寸越大。

[0166] 根据本发明的防伪文件的第五十七实施方案，所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相，其中分散着直径小于 10 微米的非晶高聚物粒子，其中数均粒度 0.5 至 5 微米的粒子是优选的，平均粒度 1 至 2 微米的粒子特别优选。粒度越小，不透明度越高。

[0167] 根据本发明的防伪文件的第五十八实施方案，所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜不包括聚醚，如聚环氧乙烷。这类聚醚降低密度并可能分解产生额外的不均匀分布孔隙。

[0168] 根据本发明的防伪文件的第五十九实施方案，所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜不包括纤维素酯。

[0169] 结晶高聚物

[0170] 本发明中使用的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜中所用的结晶高聚物具有比连续相聚合物（该高聚物分散在其中），例如线型聚酯的玻璃化转变温度高的熔点。具有足够高熔点的结晶高聚物包括聚乙烯、聚丙烯和聚（4- 甲基 -1- 戊烯）。

[0171] 根据本发明的防伪文件的第六十实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,其中分散着数均粒度为 0.5 至 12 微米的结晶高聚物粒子,其中 1 至 7 微米是优选的,2 至 5 微米特别优选。

[0172] 根据本发明的防伪文件的第六十一实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,其中分散着选自聚乙烯、聚丙烯和聚(4-甲基-1-戊烯)粒子的结晶高聚物粒子,其中聚(4-甲基-1-戊烯)粒子是优选的。

[0173] 各种聚乙烯和聚丙烯的熔点和折光指数列在下表中:

[0174]

	T _m [°C]	在 589.3 纳米下的钠线折光指数 [ASTM D642]
聚乙烯	95	1.51-1.54
高密度聚乙烯	141	1.51-1.54
全同立构聚丙烯	165	1.49
间规立构聚丙烯	189	1.49
聚丙烯(无规立构)		1.4735
聚(4-甲基戊烯)	235	1.4630

[0175] 无机不透明化颜料

[0176] 根据本发明的防伪文件的第六十二实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步包含至少一种无机不透明化颜料,选自二氧化硅、氧化锌、硫化锌、锌钡白、硫酸钡、碳酸钙、二氧化钛、磷酸铝和粘土的无机不透明化试剂是优选的。该二氧化钛可以具有锐钛矿或金红石形态并且可以用氧化铝和/或二氧化硅稳定化。磷酸铝可以是无定形中空颜料,例如来自 BUNGE 的 Biphor™ 颜料。

[0177] 这些颜料的折光指数列在下表中。

[0178]

无机不透明化颜料	在 589.3 纳米下的钠线折光指数
高岭石	1.53-1.57
膨润土	1.557
陶土	1.56
二氧化硅-硅胶	1.55
二氧化硅-方石英	1.487, 1.484

二氧化硅 - 石英	1.544, 1.553
碳酸钙	1.59, 1.6, 1.58
碳酸钙 - 方解石	1.486, 1.64-1.66
硫酸钡 - 重晶石	1.637, 1.638, 1.649, 1.64
锌钡白 30% (硫化锌 / 硫酸钡)	1.84
氧化锌 (超细)	1.9
氧化锌 (红锌矿)	2.008, 2.029
硫化锌	2.37
二氧化钛 - 锐钛矿	2.554, 2.493, 2.55
二氧化钛 - 金红石	2.616, 2.903, 2.76

[0179] 根据本发明的防伪文件的第六十三实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步包含 ≤ 5 重量%的各自具有小于2.0的折光指数的无机不透明化颜料, ≤ 3 重量%的各自具有小于2.0的折光指数的无机不透明化颜料是优选的。

[0180] 根据本发明的防伪文件的第六十四实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步包含 ≤ 5 重量%的无机不透明化颜料,小于 ≤ 3 重量%是优选的。

[0181] 根据本发明的防伪文件的第六十五实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜包含作为连续相的聚合物和均匀分散在其中的玻璃化转变温度高于该连续相的玻璃化转变温度的非晶高聚物和 / 或熔点高于该连续相的玻璃化转变期的结晶高聚物和总浓度为该膜的0.5至5重量%的以均具有至少2.0折光指数的粒子形式无机不透明化颜料。

[0182] 根据本发明的防伪文件的第六十六实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步包含至少一种无机不透明化颜料且无机不透明化颜料的浓度 ≥ 1 重量%。

[0183] 根据本发明的防伪文件的第六十七实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步包含数均粒度为0.1-10微米的无机不透明化颜料,0.2至2微米是优选的,0.2至1微米特别优选。

[0184] 无机不透明化颜料的添加具有使聚酯的取向稳定化的优点,从而可以在基本不影响该不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜的不透明度的情况下在175℃下使该不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜稳定化。在不存在无机不透明化颜料,如BaSO₄的情况下,聚酯的热固着只有以不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜的一些不透明度为代价才能实现。此外,折光指数低于2.0的颜料由于该颜料与聚合物基质之间的折光指数差小,不能独自提供显著不

透明度。

[0185] 分散在聚合物膜中的二氧化钛粒子据发现不能在拉伸膜时诱发微孔化。

[0186] 增白剂

[0187] 根据本发明的防伪文件的第六十八实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步包含增白剂,≤该膜的 0.5 重量%的浓度是优选的,≤ 0.1 重量%的浓度特别优选,≤ 0.05 重量%的浓度尤其优选,≤ 0.035 重量%的浓度尤其特别优选。

[0188] 根据本发明的防伪文件的第六十九实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步包含选自双-苯并噁唑,例如双-苯并噁唑基-均二苯代乙烯和双-苯并噁唑基-噻吩;苯并三唑-苯基香豆素;萘并三唑-苯基香豆素;三嗪-苯基香豆素和双(苯乙炔基)联苯的增白剂。

[0189] 合适的增白剂是:

[0190]

UVITEX® OB		CIBA
UVITEX®OB-ONE		CIBA
Eastobrite OB	2,5-噻吩二基双(5-叔丁基-1,3-苯并噁唑)	Eastman Chemical
	双-苯并噁唑基-均二苯代乙烯	
	双-苯并噁唑基-噻吩	

[0191] 阻燃剂

[0192] 根据本发明的防伪文件的第七十实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步包含阻燃剂。

[0193] 根据本发明的防伪文件的第七十一实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步包含选自:溴化化合物;有机磷化合物;三聚氰胺;三聚氰胺-衍生物(例如与有机或无机酸,如硼酸、氰尿酸、磷酸或焦/多磷酸的三聚氰胺盐),和三聚氰胺同系物(如蜜白胺、蜜勒胺和 melon);金属氢氧化物(例如氢氧化铝和氢氧化镁);多磷酸铵和硼酸锌(例如组成为 $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, 如 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) 的阻燃剂。

[0194] 合适的阻燃剂包括:

[0195]

SAYTEX® HP-7010 P/G	溴化聚苯乙烯	Albemarle Corporation
SAYTEX® HP-3010	溴化聚苯乙烯	Albemarle Corporation
SAYTEX® 8010	乙烷-1,2-双(五溴-苯基)	Albemarle Corporation
SAYTEX® BT-93	乙烯双-四溴-邻苯二甲酰亚胺	Albemarle Corporation
SAYTEX® BT-93W	乙烯双-四溴-邻苯二甲酰亚胺	Albemarle Corporation
SAYTEX® CP-2000	溴化化合物	Albemarle Corporation
SAYTEX® 120	十四溴-二苯氧基苯	Albemarle Corporation
SAYTEX® 102E	十溴二苯醚	Albemarle Corporation
SAYTEX® 9006L	溴化化合物	Albemarle Corporation
SAYTEX® HP-900	溴化化合物	Albemarle Corporation

[0196]

SAYTEX® HP-800A	溴化化合物	Albemarle Corporation
SAYTEX® HP-800AG	溴化化合物	Albemarle Corporation
SAYTEX® BC70HS	溴化化合物	Albemarle Corporation
NcendX P-30	有机磷化合物	Albemarle Corporation
MARTINAL® OL-104	氢氧化铝	Albemarle Corporation
MARTINAL® OL-104/LE	氢氧化铝	Albemarle Corporation
MARTINAL® OL-104/WE	氢氧化铝	Albemarle Corporation
MARTINAL® OL-104/LFF	氢氧化铝	Albemarle Corporation
MARTINAL® OL-104/LCD	氢氧化铝	Albemarle Corporation
MARTINAL® OL-107	氢氧化铝	Albemarle Corporation
MARTINAL® OL-107/LE	氢氧化铝	Albemarle Corporation
MARTINAL® OL-107/LFF	氢氧化铝	Albemarle Corporation
MARTINAL® OL-107/LCD	氢氧化铝	Albemarle Corporation
MARTINAL® OL/Q-107	氢氧化铝	Albemarle Corporation
MARTINAL® OL-111/LE	氢氧化铝	Albemarle Corporation

[0197]

MAGNIFIN® H3	氢氧化镁	Albemarle Corporation
MAGNIFIN® H5	氢氧化镁	Albemarle Corporation
MAGNIFIN® H7	氢氧化镁	Albemarle Corporation
MAGNIFIN® H10	氢氧化镁	Albemarle Corporation
MAGNIFIN® T2C	氢氧化镁	Albemarle Corporation
MAGNIFIN® T3C	氢氧化镁	Albemarle Corporation
MELAPUR® MCXL	氰尿酸三聚氰胺	CIBA
MELAPUR® MC50	氰尿酸三聚氰胺	CIBA
MELAPUR® MC25	氰尿酸三聚氰胺	CIBA
MELAPUR® 200 70	多磷酸三聚氰胺	CIBA
MELAPUR® MP	磷酸三聚氰胺	CIBA
FIREBRAKE® ZB	硼酸锌化合物	LUZENAC
FIREMASTER® PBS-64	溴化苯乙烯-基技术	GREAT LAKES CHEMICAL CORP.
FIREMASTER® PBS-64HW	溴化苯乙烯-基技术	GREAT LAKES CHEMICAL CORP.
FIREMASTER® CP-44B	溴化苯乙烯 & 甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物	GREAT LAKES CHEMICAL CORP.

[0198] 抗氧化剂

[0199] 根据本发明的防伪文件的第七十二实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步包含抗氧化剂。

[0200] 根据本发明的防伪文件的第七十三实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步包含选自有机锡衍生物、位阻酚、位阻

酚衍生物和亚磷酸酯的抗氧化剂。

[0201] 合适的抗氧化剂包括：

[0202]

ETHANOX® 310	有机锡催化的季戊四醇四(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)-丙酸酯)	Albemarle Corporation
ETHANOX® 310TF	“无锡”季戊四醇四(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯)	Albemarle Corporation
ETHANOX® 314	1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1h,3h,5h)-三酮	Albemarle Corporation
ETHANOX® 330	1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟苄基)苯	Albemarle Corporation
ETHANOX® 376	十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)-丙酸酯	Albemarle Corporation
ETHAPHOS® 368	三-(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯	Albemarle Corporation
ETHAPHOS® 326	双(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯	Albemarle Corporation
IRGANOX® 259		CIBA
IRGANOX® 1010		CIBA
IRGANOX® 1425		CIBA
IRGANOX® B 900		CIBA
HOSTANOX® O 3	双[3,3'-双-(4'-羟基-3'-叔丁基-苯基)丁酸]二醇酯	CLARIANT
HOSTANOX® O 10	四[亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟苄基)异氰脲酸酯]	CLARIANT
HOSTANOX® O 310	HOSTANOX® O 10 & HOSTANOX® O 3 的 1/1 混合物	CLARIANT
HOSTANOX® 245	乙烯双(氧基乙烯)双-[3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)-丙酸酯]	CLARIANT

[0203] 光稳定剂

[0204] 根据本发明的防伪文件的第七十四实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步包含光稳定剂。

[0205] 根据本发明的防伪文件的第七十五实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步包含受阻胺光稳定剂。

[0206] 合适的光稳定剂包括:

[0207]

LS-01	CHIMASSORB 119	CIBA
LS-02	CHIMASSORB 944	CIBA
LS-03	TINUVIN® 123	CIBA
LS-04	TINUVIN® 144	CIBA
LS-05	TINUVIN® 622	CIBA
LS-06	TINUVIN® 765	CIBA
LS-07	TINUVIN® 770	CIBA
LS-08	TINUVIN® 783	CIBA
LS-09	TINUVIN® 791	CIBA
LS-10	TINUVIN ® B 75	CIBA
LS-11	TINUVIN ® B 241	CIBA

[0208] 紫外线吸收剂

[0209] 根据本发明的防伪文件的第七十六实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步包含紫外线吸收剂。

[0210] 根据本发明的防伪文件的第七十七实施方案,所述不包括泡沫并具有所述永久透明图案的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步包含选自苯并三唑衍生物和三嗪衍生物的紫外线吸收剂。

[0211] 合适的紫外线吸收剂包括:

[0212]

UV-01	CHIMASSORB		CIBA
UV-02	TINUVIN® 213		CIBA
UV-03	TINUVIN® 234		CIBA
UV-04	TINUVIN® 327		CIBA
UV-05	TINUVIN® 360		CIBA
UV-06	TINUVIN® 1577		CIBA
UV-07	HOSTAVIN® PR-25	丙二酸,[(4-甲氧基-苯基)-亚甲基]-,二甲酯	CLARIANT
UV-08	SANDUVOR® VSU	2-乙基-2'-乙氧基-草酰替苯胺	CLARIANT
UV-09	HOSTAVIN® B-CAP	四乙基-2,2'-(1,4-亚苯基二亚甲基)-双丙二酸酯	CLARIANT
UV-10	HOSTAVIN® ARO 8	2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮	CLARIANT

[0213] 获得永久透明图案的方法

[0214] 通过制造带有永久透明图案的防伪文件的方法实现本发明的方面,所述方法包含下列步骤:对包含多个自承聚合膜和在它们之间和它们之上的层的防伪文件前体依图像施热并任选辅以施加压力,所述多个自承聚合膜包含不包括泡沫的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜。

[0215] 根据本发明的方法的第一实施方案,所述防伪文件前体的至少一个最外聚合膜是所述不包括泡沫的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜。

[0216] 根据本发明的方法的第二实施方案,所述不包括泡沫的不透明微孔化自承聚合膜构成所述防伪文件前体的芯。

[0217] 根据本发明的方法的第三实施方案,所述不包括泡沫的不透明微孔化自承聚合膜进一步包含至少一种无机不透明化颜料。

[0218] 根据本发明的方法的第四实施方案,所述不包括泡沫的不透明微孔化自承聚合膜包含作为连续相的聚合物和均匀分散在其中的玻璃化转变温度高于所述连续相的玻璃化转变温度的非晶高聚物和/或熔点高于所述连续相的所述玻璃化转变期的结晶高聚物。

[0219] 根据本发明的方法的第五实施方案,所述不包括泡沫的不透明微孔化自承聚合膜是双轴拉伸膜。

[0220] 根据本发明的方法的第六实施方案,所述不包括泡沫的不透明微孔化自承聚合膜包含聚烯烃作为连续相。

[0221] 根据本发明的方法的第七实施方案,全同立构聚丙烯或全同立构聚(4-甲基戊烯)是优选的。

[0222] 根据本发明的方法的第八实施方案,所述不包括泡沫的不透明微孔化自承聚合膜

包含线型聚酯作为连续相。

[0223] 根据本发明的方法的第九实施方案,所述不包括泡沫的不透明微孔化自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,且其中在所述连续相线型聚酯基质中均匀分散着所述膜的 5 至 35 重量%的高聚物,所述高聚物是玻璃化转变温度高于所述线型聚酯的玻璃化转变温度的非晶高聚物和 / 或熔点高于所述线型聚酯的玻璃化转变温度的结晶高聚物。

[0224] 根据本发明的方法的第十实施方案,所述不包括泡沫的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜进一步包含增白剂。

[0225] 根据本发明的方法的第十一实施方案,所述不包括泡沫的不透明微孔化自承聚合膜包含线型聚酯作为连续相,且其中所述线型聚酯具有基本由至少一个芳族二羧酸和至少一个脂族二醇构成的单体组分。

[0226] 根据本发明的方法的第十二实施方案,所述防伪文件进一步包含嵌入式芯片、接触芯片、combi 芯片或天线。

[0227] 根据本发明的方法的第十三实施方案,所述防伪文件进一步包含具有接触表面的嵌入式芯片。

[0228] 根据本发明的方法的第十四实施方案,所述防伪文件是识别卡。

[0229] 根据本发明的方法的第十五实施方案,所述防伪文件是具有符合 ISO 7810 的格式的识别卡。

[0230] 根据本发明的方法的第十六实施方案,所述防伪文件进一步包含嵌入式芯片并且是符合 ISO 7816 和 / 或 ISO 14443 的识别卡。

[0231] 根据本发明的方法的第十七实施方案,所述不包括泡沫的不透明微孔化自承聚合膜不包括发泡剂和 / 或发泡剂分解产物。

[0232] 根据本发明的方法的第十八实施方案,通过数字法或模拟法提供所述依图像施加的热。数字法提供个性化水印的可能性,例如在防伪文件中加入芯片号,而模拟法提供非个性化防伪标识。由于热对防伪文件最外表面上的层构造的影响,例如局部熔融,和由伴随着透明化效应的表面形变引起的不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜的较接近热源的一面上的层离,改变防伪文件中的水印的尝试即时可见。

[0233] 根据本发明的方法的第十九实施方案,通过数字法提供所述依图像施加的热,其中所述数字依图像加热法使用激光束或热头。使用激光束的加热法可能要求在该不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜中均匀掺入能够有效地将吸收的光转化成热的物质。

[0234] 根据本发明的方法的第二十实施方案,通过模拟法提供所述依图像施加的热,其中所述依图像加热法使用加热的压模或红外图像。

[0235] 根据本发明获得永久透明图案时实现的透明化随膜厚度降低而提高,100 微米或更小的厚度是优选的。可以在膜厚度没有显著变化的情况下容易地实现至少 0.4 或最多 40%的光密度变化。此外,本发明的用于获得永久透明图案的方法实现的透明化效应来自热源供应的热、热源与膜之间的压力和热源施加时间的组合。必须连续或断续施热至少 1 毫秒。可以用单次热脉冲进行用热头的加热,但多次短加热脉冲是优选的以避免加热元件的过热。当使用热头时,可以在加热过程中在热头与不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜之间使用箔,例如可以在不透明微孔化膜与热头之间夹入 6 微米厚 PET 膜以防止热头的可能污染。可以使用热头印刷机,如 AGFA-GEVAERT N. V. 供应的 DRYSTAR- 印刷机制造本发明的

永久透明图案,例如个性化水印。

[0236] 这种透明化效应伴随着浮雕图案,该图案可触知,即以触觉方式感知。热源的温度越高,这种浮雕图案越明显,随着在 110℃至 190℃之间的温度提高和在更高接触压力下,这种压花效应提高。通过将热压模施加到不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜上而获得的触知浮雕比使用热头获得的明显得多。

[0237] 所实现的透明度取决于压模/热头印刷条件:时间、温度和压力。材料的热固着史也是重要的。该不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜的热诱导的透明化可以在任选施加喷墨接收层之类的层之前或之后和在透明化之前或之后进行。载体中透明化区域的相对位置和透明度可以有价值地作为附加防伪措施。

[0238] 根据本发明的方法的第二十一实施方案,根据本发明的获得永久透明图案的方法的第十四实施方案,断续施热。

[0239] 根据本发明的方法的第二十二实施方案,在依图像施热之前在该膜上提供透明可套印层。

[0240] 根据本发明的方法的第二十三实施方案,在依图像施热之后在该膜上提供透明可套印层。

[0241] 工业应用

[0242] 本发明的防伪文件可用在安全和防伪用途中,例如在票证、标签、签条、识别卡、银行卡、法律文书、纸币和包装中,并且也可以整合到包装中。

[0243] 下面通过对比例和本发明的实施例例证本发明。除非另行指明,这些实施例中给出的百分比和比率按重量计。

[0244] 在载体的乳剂侧上的胶层 Nr. 01

[0245]

88%偏二氯乙烯、10%丙烯酸甲酯和 2%衣康酸的共聚物	79.1 mg/m ²
Kieselcol® 100F, 胶态二氧化硅, 来自 BAYER	18.6 mg/m ²
Mersolat® H, 表面活性剂, 来自 BAYER	0.4 mg/m ²
Ultravon® W, 表面活性剂, 来自 CIBA-GEIGY	1.9 mg/m ²

[0246] 实施例中所用的成分:

[0247] 聚酯:

[0248]

PET-nr			MFI 270°C / 1.20kg[cm ³ /10min]	特性粘度 ^{**} [η][dL/g]	T _g [°C]
01	T03*	聚对苯二甲酸乙二酯	34.8	0.60	80.5
02	T04*	聚对苯二甲酸乙二酯	34.8	0.60	80.5
03	WP75#	98.5 摩尔%对苯二甲酸酯、1.5 摩尔%间苯二甲酸酯和 100 摩尔%乙烯单元共聚酯		0.77	80
04	DP9990#	90 摩尔%对苯二甲酸酯、10 摩尔%间苯二甲酸酯和 100 摩尔%乙烯单元共聚酯		0.60	
05	DP9970#	70 摩尔%对苯二甲酸酯、30 摩尔%间苯二甲酸酯和 100 摩尔%乙烯单元共聚酯			
06	RADICR ON 1480#	100 摩尔%对苯二甲酸酯、73 摩尔%乙烯和 27 摩尔%新戊烯单元的共聚酯			

[0249] *AGFA-GEVAERT N. V.

[0250] #La Seda

[0251] **特性粘度在 Ubbelohde 粘度计中在 60 重量%苯酚和 40 重量%邻二氯苯的 0.5g/dL 溶液在 25°C 下测定

[0252] 苯乙烯－丙烯腈共聚物：

[0253]

SAN-nr		Wt% 丙烯腈	Wt% 苯乙烯	MFI 270°C /1. 20kg [mL/10min]	Mn	Mw	T _g [°C]
01	TYRIL 905*	20	80	7.1			105.2
02	TYRIL 867E*	25	75	5.8			106.5
03	SAN 140*	27.5	72.5	53.2	47,640	99,820	108.8
04	LURAN 368R#	28	72	3.9			107.3
05	TYRIL 790*	29	71	12.1			106.3
06	SAN 124*	28.5	71.5	37.9	53,940	109,350	108.1
07	LURAN 388S#	33	67	3.6			108.7

[0254] *DOW CHEMICAL

[0255] #BASF

[0256] MFI = 熔体流动指数

[0257] MAGNUM 8391 : Vicat 软化温度为 95℃ 的 ABS- 树脂, 来自 DOWCHEMICAL

[0258] TPX ® DX820 : 来自 MITSUI CHEMICAL 的高刚性聚 (4- 甲基戊烯)

[0259] 硫酸钡 : NEOBRK/renol white, 来自 CLARIANT GmbH 的母料, 含有 50 重量%硫酸钡和 50 重量%聚酯

[0260] 二氧化钛 : Renol-white/PTX 506, 来自 CLARIANT GmbH 的母料, 含有 65 重量% TiO₂ 和 35 重量%聚酯

[0261] 在不透明微孔化轴向拉伸自承聚合膜上进行的模型透明化实验

[0262] 对比例 1 至 3

[0263] 用于制造在对比例 1 至 3 的膜制造中所用的挤出物的 PET 型和 SAN 型列在表 1 中。将 PET、二氧化钛和 UVITEX OB-one 以表 1 中给出的重量百分比混合, 然后在 150℃ 在真空 (< 100 毫巴) 下干燥 4 小时, 然后在 PET- 挤出机中将该混合物熔融, 挤过片材模头并冷却产生对比例 1 至 3 的挤出物。

[0264] 表 1:

[0265]

对比例 nr	PET01[wt%]	PET04[wt%]	金红石 [wt%]	OB-one[ppm]
C1	98	—	2	150
C2	47	47	6	—
C3	44	44	12	—

[0266] 然后用 INSTRON 装置纵向轴向拉伸对比例 1 至 3 的挤出物, 其中将挤出物在安装在该装置上的炉中在表 2 中给出的条件下加热以产生对比例 C1/LS1、C1/LS2 和 C1/LS3 的纵向拉伸膜。用 MacBeth TR924 密度计用可见光滤光器以透射模式测得的对比例 C1/LS1、C2/LS1 和 C3/LS1 的膜的光密度也与膜厚度一起列在表 2 中。

[0267] 表 2:

[0268]

对比例 nr.	金红石 [wt%]	拉伸比	拉伸力 [N/mm ²]	厚度 [μm]	OD TR924
C1/LS1	2	3.3	6.0	319	0.81
C2/LS2	6	3.3	5.0	340	1.26
C3/LS3	12	3.3	5.0	335	1.59

[0269] 然后在纵向拉伸膜上在表 3 中给出的条件下以 30 秒拉伸时间和 1000% / 分钟拉伸速度进行横向拉伸。最后, 膜在 175℃ 下热固着 1 分钟以产生对比例 C1/LS1/BS1、C2/LS1/BS1 和 C3/LS1/BS1 的基本不透明膜。

[0270] 用 MacBeth TR924 密度计用可见光滤光器以透射模式测得的对比例 C1/LS1/BS1、

C2/LS1/BS1 和 C3/LS1/BS1 的膜的光密度也与膜厚度一起列在表 3 中。

[0271] 表 3:

[0272]

对比例 nr.	横向拉伸		厚度[μm]	热固着后的 OD (TR924)
	比率	温度 [°C]		
C1/LS1/BS1	3.3	135	120	0.45
C2/LS2/BS1	3.3	135	140	0.90
C3/LS1/BS1	3.3	135	135	1.12

[0273] 将对比例 1/LS1/BS1、2/LS1/BS1 和 3/LS1/BS1 的膜各自安装在 Instron 4411 装置中,并用以 0.5N/mm^2 的压力与该膜接触的上部夹具中的烙铁在 120 至 190°C 之间的各种温度下加热 5 秒。用带有可见光滤光器的 MacBeth TR924 密度计透射测量试验后的膜光密度 (OD),也测量膜厚度。结果分别概括在下表 4 和 5 中。

[0274] 表 4:

[0275]

对比例 nr 的膜	加热前的 的 OD	在 0.5N/mm^2 的压力下在下列温 度下加热 5 秒后的 OD					在 150°C 下的 ΔOD	OD 降低%
		120°C	130°C	150°C	170°C	190°C		
C1/LS1/BS1	0.45	0.47	0.46	0.46	0.47	0.45	-0.01	-0.01
C2/LS1/BS1	0.90	0.90	0.91	0.89	0.88	0.85	0.01	0.01
C3/LS1/BS1	1.12	1.14	1.14	1.11	1.11	1.08	0.01	0.01

[0276] 表 5:

[0277]

对比例 nr 的 膜	加热前的 膜厚度	在 0.5N/mm^2 的压力下在下列温度下加热 5 秒 后的 OD				
		120°C	130°C	150°C	170°C	190°C
C1/LS1/BS1	93	92	91	93	92	85
C2/LS1/BS1	138	139	142	137	132	115
C3/LS1/BS1	137	136	135	139	131	119

[0278] 在实验误差内,在加热对比例 1/LS1/BS1、2/LS1/BS1 和 3/LS1/BS1 的膜时没有观察到透明化。这表明,二氧化钛的存在没有对不透明度产生透明化贡献,即没有形成微孔。

[0279] 对比例 4

[0280] 如对对比例 1 至 3 所述制造组成为 2 重量%二氧化钛、100ppmUVITEX OB-one 和

98 重量% PET02 的对比例 4 的 1083 微米厚的挤出物,并具有用 MacBeth TR924 密度计用可见光滤光器以透射模式测得的 1.35 的光密度。

[0281] 这些挤出物在表 6 中给出的条件下如对比比例 1 至 3 所述纵向拉伸。通过使用具有 1 微米分辨率、2 微米精确度和 3 毫米直径接触球端的 SONY U30A 厚度计在 0.8N 测量力下在 16 个不同位置接触该上表面来获得测量结果,通过平均这些测量结果来测量厚度值。

[0282] 表 6:

[0283]

对比比例 nr.	拉伸比	拉伸力 [N/mm ²]	厚度 [μm]	OD (TR924)	OD [X-rite]
C4/LS1	3.3	6	323	0.805	0.55
C4/LS2	3.3	4	328	0.84	—

[0284] 然后在纵向拉伸膜上在表 7 中给出的条件下以 30 秒拉伸时间和 1000% / 分钟拉伸速度进行横向拉伸。测得的厚度和用带有可见光滤光器的 MacBeth TR924 密度计以透射模式测得的光密度也列在表 7 中。

[0285] 表 7:

[0286]

对比比例 nr.	拉伸比	拉伸温度 [°C]	厚度 [μm]	OD TR924	OD [X-rite]
C4/LS1/BS1	3.3	135	120	0.47	0.30
C4/LS2/BS1	3.3	135	124	0.53	0.33

[0287] 由于如可从对比比例 1 至 3 中看出的那样,对比比例 4 的组合物在双轴拉伸时对可归因于成孔的光密度没有贡献,可以使用光密度对膜厚度的依赖性提供基线,对于在双轴拉伸时形成孔隙的含 2 重量%相同二氧化钛颜料的基于芳族聚酯的那些组合物而言,用该基线评估成孔对光密度的贡献。

[0288] Beer-Lambert 关系不适用于含光散射颜料,如二氧化钛的着色膜。如果膜厚度小于散射光的平均自由行程长度,光会在散射后逸出,否则,光不会逸出并实际上干扰进一步散射的光,从而提供光密度对膜厚度的准指数依赖性。这种情况太复杂以致不能在理论上描述,因此唯一可能的途径是测量在特定膜厚度下观察到的实际光密度。上述光密度看似相当接近于线性依赖在层厚度范围 1084 至 120 微米内的膜厚度的对数,得出下列关系式:

[0289] $OD = 0.891 \log[\text{厚度, 微米}] - 1.3727$

[0290] 该关系式提供作为膜厚度的函数的可归因于所用 2 重量%浓度二氧化钛颜料的光密度。

[0291] 发明实施例 1 至 11

[0292] 如下制造都含 2 重量%二氧化钛和 15 重量% SAN 06 的实施例 1 至 11 的大约 1100 微米厚的挤出物:将表 8 中的成分以表 8 中给出的比例混合,然后将该混合物在 150°C 下在

真空（< 100 毫巴）下干燥 4 小时，再在 PET- 挤出机中熔融，挤过片材模头并冷却产生具有如表 8 中概括的大约 1.3 克 / 毫升的密度的发明实施例 1 至 11 的挤出物。

[0293] 表 8：

[0294]

实施例 nr.	T04 [wt %]	PET04 [wt %]	SAN 类型	SAN [wt %]	UVITEX OB-one [ppm]	TiO ₂ [wt %]	密度 [g/mL]
1	83	0	06	15	—	2.0	1.294
2	58	25	06	15	—	2.0	1.289
3	41.5	41.5	06	15	100	2.0	1.284
4	33.3	49.7	06	15	100	2.0	
5	32.3	50.7	06	15	100	2.0	
6	32.3	50.7	06	15	100	2.0	
7	26.29	56.71	06	15	100	2.0	
8	25.25	57.75	06	15	100	2.0	
9	25	58	06	15	100	2.0	1.304
10	24.3	58.7	06	15	100	2.0	
11	—	83	06	15	—	2.0	1.299

[0295] 在表 9 中给出的条件下如对比例 1 至 3 中所述对各挤出物进行纵向拉伸。预期厚度是基于挤出物厚度的厚度并且如未成孔膜观察到的那样是纵向的。

[0296] 表 9：

[0297]

实施例 nr.	纵向拉伸			密度 [g/mL]	厚度[μm]	
	温度 [°C]	比率	力 [N/mm ²]		实测值	预期值
1/LS1		3.85	8	1.290	320	286
2/LS1		3.85	8	1.264	325	286
2/LS2		3.65	8		323	301
3/LS1		3.85	8	1.251	318	286
4/LS1	101	3.3	8	1.216	350	333
4/LS2	116	3.3	8	1.283	330	333
5/LS1		3.3	8.6		365	333
6/LS1	120	3.8	8		300	290

[0298]

实施例 nr.	纵向拉伸			密度 [g/mL]	厚度[μm]	
	温度 [°C]	比率	力 [N/mm ²]		实测值	预期值
6/LS2	96	3.6	8		335	305
6/LS3	85	3.45	8		350	319
7/LS1	92	3.3	8	1.229	360	333
8/LS1	95	3.3	8	1.242	330	333
9/LS1		3.85	8	1.217	330	286
10/LS1	94	3.3	8	1.216	350	333
10/LS2	110	3.3	7	1.258	333	333
11/LS1		3.85	8	1.125	345	286
11/LS2		3.65	8		380	301

[0299] 在纵向拉伸挤出物上进行光密度测量,结果列在表 10 中。通过将该预期厚度代入对比例 4 中导出的表达式,获得预期 OD。

[0300] 表 10:

[0301]

实施例 nr.	厚度[μm]		OD TR924	预期 OD	ΔOD	$\Delta\text{OD}/\text{OD}$	OD [X-rite]
	实测值	预期值					
1/LS1	320	286	1.00	0.81	0.19	0.19	0.76
2/LS1	325	286	1.05	0.81	0.24	0.23	0.82
2/LS2	323	301	1.00	0.83	0.17	0.17	0.78
3/LS1	318	286	1.06	0.81	0.25	0.23	0.85
4/LS1	350	333	1.21	0.87	0.34	0.28	0.98
4/LS2	330	333	1.02	0.87	0.15	0.15	0.80
5/LS1	365	333		0.87			
6/LS1	300	290					
6/LS2	335	305					
6/LS3	350	319					
7/LS1	360	333	1.17	0.87	0.30	0.26	0.97
8/LS1	330	333	1.08	0.87	0.21	0.19	0.90
9/LS1	330	286	1.13	0.81	0.32	0.28	0.92
10/LS1	350	333	1.18	0.87	0.31	0.26	1.00
10/LS2	333	333	1.10	0.87	0.23	0.21	0.89
11/LS1	345	286	1.20	0.81	0.39	0.32	1.02
11/LS2	380	301	1.23	0.83	0.40	0.32	1.00

[0302] 纵向拉伸伴随着由成孔引起的密度降低,这种密度降低明显随 PET04 比例提高而提高,即令人惊讶地表明,芳族聚酯中间苯二甲酸单元浓度的提高有利于膜中提高的成孔。由成孔引起的光密度提高为 15 至 32%。

[0303] 然后在该纵向拉伸膜上在表 11 中给出的条件下以 30 秒拉伸时间和 1000% / 分钟拉伸速度进行横向拉伸。密度、实测厚度和预期厚度(即基于挤出物厚度以及纵向和横向拉伸比的如果未成孔的厚度)、用 MacBethTR924 密度计用可见光滤光器以透射模式测得的光密度、预期光密度(即使用对比例 4 中公开的关系式使用理论层厚度值计算出的光密度)、和归因于 2 重量%浓度所用特定二氧化钛颜料的观测光密度与预期光密度之差 ΔOD 也列在表 11 中。

[0304] 表 11:

[0305]

实施例 nr.	横向拉伸		密度 [g/mL]	厚度[μm]		OD TR924	预期 OD	ΔOD	ΔOD /OD
	比率	温度 [°C]		实测值	预期值				
1/LS1/BS1	3.3	135	1.284	101	87	1.00	0.35	0.65	0.65
2/LS1/BS1	3.3	134	1.219	95	87	1.01	0.35	0.66	0.65
2/LS2/BS1	3.3	135		102	91	0.99	0.37	0.62	0.63
3/LS1/BS1	3.3	132		100	87	1.04	0.35	0.69	0.66
3/LS1/BS2			1.234	97	87	(1.04)	(0.35)	(0.69)	0.66
4/LS1/BS1	3.5	100	1.074	140	95	1.20	0.39	0.81	0.67
4/LS1/BS2	3.5	96	1.002	135	95	1.25	0.39	0.86	0.69
4/LS2/BS1	3.5	96	1.158	116	95	1.10	0.39	0.71	0.64
5/LS1/BS1	3.3	132	1.228	140	101	1.10	0.41	0.69	0.63
6/LS1/BS1	3.3	122		110	88	1.06	0.36	0.70	0.66
6/LS2/BS1	3.3	122		135	93	1.18	0.38	0.80	0.68
6/LS3/BS1	3.3	122		150	97	1.11	0.40	0.71	0.64
7/LS1/BS1	3.5	95	1.071	145	95	1.21	0.39	0.82	0.68
8/LS1/BS1	3.5	96	1.070	138	95	1.20	0.39	0.81	0.67
9/LS1/BS1	3.3	134	1.195	105	87	1.10	0.35	0.75	0.68
10/LS1/BS1	3.5	95	1.055	147	95	1.20	0.39	0.81	0.67
10/LS2/BS1	3.5	95	1.140	112	95	1.05	0.39	0.66	0.63
11/LS1/BS1	3.3	135	0.990	169	87	1.32	0.35	0.97	0.73
11/LS2/BS1	3.3	135		185, 156	91	1.26	0.37	0.89	0.71

[0306] 横向拉伸进一步降低膜密度,当PET04比例提高时,密度降低得更多。这再次令人惊讶地表明,芳族聚酯中间苯二甲酸单元浓度的提高有利于膜中提高的成孔。该密度降低小于简单根据实测厚度(与未成孔膜的预期厚度相比较)预计的程度。

[0307] 表11的结果表明,在大致相同的拉伸温度下,当该组合物中的PET04浓度提高时,即聚酯中间苯二甲酸单元的浓度提高至PET04本身中的芳族二羧酸的10摩尔%的浓度时,对双轴拉伸膜的光密度的贡献明显提高至超过70%。

[0308] 通过将膜夹在Instron 4411装置中并在膜与烙铁在150°C下接触5秒后观察膜厚

度和光密度的变化,证实几个双轴拉伸膜中存在成孔。这些实验的结果列在表 12 中。

[0309] 表 12 的结果表明,在大致相同的拉伸温度下,当该组合物中的 PET04 浓度提高时,即聚酯中间苯二甲酸单元的浓度提高至 PET04 本身中的芳族二羧酸的 10 摩尔%的浓度时,对双轴拉伸膜的光密度的贡献明显提高。

[0310] 表 12:

[0311]

实施例 nr.	加热前的 OD (TR924)	加热前的厚度 [μm]	在 0.5 N/mm ² 压力和 150℃ 下加热 5 秒后		OD 的 降低%	在 150℃ 下的厚度 变化[μm]
			OD (TR924)	厚度[μm]		
1/LS1/BS1	1.03	103	0.62	94	40	9
3/LS1/BS2	1.05	97	0.58	87	45	10
9/LS1/BS1	1.14	106	0.53	84	53	22
11/LS1/BS1	1.34	168	0.83	110	38	58
11/LS2/BS1	1.25	156	0.65	112	48	44

[0312] 发明实施例 12 至 16

[0313] 如对发明实施例 1 至 11 所述,用 15 重量% SAN 或 15 重量% ABS (MAGNUM 8391) 和如表 13 中概括的不同重量比的 T04 与 PET04 制造都含 2 重量% 二氧化钛的发明实施例 12 至 16 的大约 1100 微米厚的挤出物。

[0314] 表 13:

[0315]

发明实 施例 nr.	PET02 [wt%]	PET04 [wt%]	MAGNUM 8391[wt%]	SAN 06 [wt%]	UVITEX OB-one[ppm]	TiO ₂ [wt%]
102	83	0	15	—	—	2.0
103	41.2	41.8	—	15	100	2.0
104	32.3	50.7	—	15	100	2.0
105	32	51	—	15	100	2.0
106	—	83	—	15	100	2.0

[0316] 在表 14 中给出的条件下如对比例 1 至 3 中所述对各挤出物进行长度方向拉伸。预期厚度是基于挤出物厚度的厚度并且如未成孔膜观察到的那样是纵向的。

[0317] 表 14:

[0318]

发明 实施例 nr.	纵向拉伸			厚度[μm]		OD TR924	OD [X-rite]
	比率	力 [N/mm ²]	温度 [°C]	实测值	预期值		
102/LS1	3.6	8	-	318		0.84	0.60
103/LS1*	3.3	7.97		375	333	1.08	0.96
103/LS2*	3.3	7.14			333	0.948	0.86
103/LS3*	3.3	9.67			333	1.19	1.09
104/LS1	3.8	8.3	120	300	290		0.94
104/LS2	3.6	8.23	96	330	305		0.96
104/LS3	3.3	8.6	90	365	333		
104/LS4	3.1	8.2	80	380	355		
105/LS1	3.6	8.23	114	330		1.26	0.96
106/LS1	3.85	8	-	320		1.24	1.00

[0319] * 拉伸速度 4.0m/min

[0320] 然后在该长度拉伸膜上在表 15 中给出的条件下如对比例 1 至 3 中所述以 30 秒拉伸时间和 1000% / 分钟拉伸速度进行横向拉伸。实测厚度、预期厚度（即基于挤出物厚度以及纵向和横向拉伸比的如果未成孔的厚度）、用 MacBeth TR924 密度计用可见光滤光器以透射模式测得的光密度、预期光密度（即使用对比例 4 中公开的关系式使用理论层厚度值计算出的光密度）、和归因于 2 重量%浓度所用特定二氧化钛颜料的观测光密度与预期光密度之差 ΔOD 也列在表 15 中。

[0321] 表 15:

[0322]

发明 实施例 nr.	横向拉伸		密度 [g/mL]	厚度[μm]		OD TR924	预期 OD	ΔOD
	比率	温度 [$^{\circ}\text{C}$]		实测值	预期值			
12/LS1/BS1	3.3	112		65,85		0.73		
13/LS1/BS1	3.5	115	1.19	140	95	0.925	0.39	0.535
13/LS1/BS2	3.5	100	1.08	116	95	1.05	0.39	0.66
13/LS2/BS1	3.5	100	1.17	123	95	1.01	0.39	0.62
14/LS1/BS1	3.3	114		110	88	1.01	0.36	0.65
14/LS2/BS1	3.3	113		135	93	1.17	0.38	0.69
14/LS3/BS1*	3.5	111	1.132	140	95	1.20	0.39	0.81
14/LS4/BS1	3.3	110		165	108	1.18	0.44	0.74
15/LS1/BS1	3.3	110			101	1.10		
16/LS1/BS1	3.3	110	1.121			1.20	0.35	0.85

[0323] *2000% / 分钟的拉伸速度

[0324] 测量发明实施例 13/LS1/BS1、13/LS1/BS2 和 13/LS2/BS1 的双轴拉伸挤出物的弹性 (Young' s) 模量和屈服应力且结果概括在下表 16 中：

[0325] 表 16：

[0326]

	弹性模量 [N/mm^2]		屈服应力 [N/mm^2]	
	纵向	横向	纵向	横向
13/LS1/BS1	2908	4470	65.7	121
13/LS1/BS2	2594	3742	56.3	103.4
13/LS2/BS1	2965	4410	62.2	125.9

[0327] 通过将膜夹在 Instron 4411 装置中并在膜与烙铁在 150°C 下接触 5 秒后观察膜厚度和光密度的变化,证实发明实施例 12/LS1/BS1 的双轴拉伸膜中存在成孔。这些实验的结果列在表 17 中。

[0328] 表 17：

[0329]

发明实施例 nr.	加热前的 OD (TR924)	加热前的 厚度 [μm]	在 0.5 N/mm ² 压力和 150℃ 下加热 5 秒后		OD 的 降低%	在 150℃ 下的厚 度变化 [μm]
			OD (TR924)	厚度[μm]		
12/LS1/BS1	0.73	85	0.54	79	26	6

[0330] 表 17 的结果表明,在大致相同的拉伸温度下,当该组合物中的 PET04 浓度提高时,即聚酯中间苯二甲酸单元的浓度提高至 PET04 本身中的芳族二羧酸的 10 摩尔%的浓度时,对双轴拉伸膜的光密度的贡献明显提高。

[0331] 也通过将膜夹在 Instron 4411 装置中并在膜与烙铁在各种温度下接触 5 秒后观察膜厚度和光密度的变化,证实发明实施例 15/LS1/BS1 和 16/LS1/BS1 的双轴拉伸膜中存在成孔。这些实验的结果列在表 18 和 19。

[0332] 表 18:

[0333]

发明实施例 nr	加热前的 OD	在 0.5 N/mm ² 压力和下列温度下 加热 5 秒后的 OD (TR924)					在 150℃ 下的 ΔOD	OD 的 降低%
		122℃	130℃	150℃	170℃	190℃		
15/LS1/BS1	1.10	0.84	0.83	0.68	0.62	0.57	0.42	38
16/LS1/BS1	1.19	0.86	0.78	0.60	0.50	-	0.60	50

[0334] 表 19:

[0335]

发明实施例 nr	加热前的 膜厚度 [μm]	在 0.5 N/mm ² 压力和下列温度下加热 5 秒后的 膜厚度[μm]				
		122℃	130℃	150℃	170℃	190℃
15/LS1/BS1	125	117	117	113	106	84
16/LS1/BS1	100	94	88	81	73	-

[0336] 对于发明实施例 12/LS1/BS1、15/LS1/BS1 和 16/LS1/BS1 的膜,观察到在 150℃ 下 0.19、0.42 和 0.60 的光密度降低,分别相当于 26、38 和 50%。

[0337] 发明实施例 17 至 19

[0338] 如对实施例 1 至 11 所述,以如表 20 中概括的不同重量比的 T04 和 PET04 制造都含 2 重量%二氧化钛和 15 重量% SAN 06 的发明实施例 17 至 19 的大约 1100 微米厚的挤出物。

[0339] 表 20:

[0340]

发明实施例 nr.	PET02 [wt%]	PET04 [wt%]	SAN 06 [wt%]	UVITEX OB-one [ppm]	TiO ₂ [wt%]
17	32.3	50.7	15	100	2.0
18	—	83	15	100	2.0
19	—	83	15	100	2.0

[0341] 在表 21 中给出的条件下如对比例 1 至 3 中所述对各挤出物进行长度方向拉伸。预期厚度是基于挤出物厚度的厚度并且如未成孔膜观察到的那样是纵向的。

[0342] 表 21:

[0343]

发明实施例 nr.	纵向拉伸			厚度[μm]		OD TR924	OD [X-rite]
	比率	力 [N/mm ²]	温度 [°C]	实测值	预期值		
17/LS1	3.3	8.6	90	365	333		
17/LS2	3.1	8.2	80	380	355		
18/LS1	3.85	8	-	320		1.24	1.00
19/LS1	3.62	8	-	323		1.09	0.82

[0344] 然后在该长度拉伸膜上在表 22 中给出的条件下如对比例 1 至 3 中所述以 30 秒拉伸时间和 1000% / 分钟拉伸速度进行横向拉伸。实测厚度、预期厚度（即基于挤出物厚度以及纵向和横向拉伸比的如果未成孔的厚度）、用 MacBeth TR924 密度计用可见光滤光器以透射模式测得的光密度、预期光密度（即使用对比例 4 中公开的关系式使用理论层厚度值计算出的光密度）、和归因于 2 重量%浓度所用特定二氧化钛颜料的观测光密度与预期光密度之差 ΔOD 也列在表 22 中。

[0345] 表 22:

[0346]

发明实施例 nr.	横向拉伸		密度 [g/mL]	厚度[μm]		OD TR924	预期 OD
	比率	温度 [°C]		实测值	预期值		
17/LS1/BS1	3.3	153					
17/LS2/BS1	-	150		162	108		0.44
18/LS1/BS1	-	160		101		0.99	
19/LS1/BS1	-	160		116		0.98	

[0347] 表 22 的结果表明,在大致相同的拉伸温度下,当该组合物中的 PET04 浓度提高时,即聚酯中间苯二甲酸单元的浓度提高至 PET04 本身中的芳族二羧酸的 10 摩尔%的浓度时,对双轴拉伸膜的光密度的贡献明显提高。

[0348] 发明实施例 20

[0349] 如对实施例 1 至 11 所述制造组成为 2 重量% 二氧化钛、100ppmUVITEX OB-one [ppm]、15 重量% SAN 06 和 83 重量% PET04 的发明实施例 20 的 1100 微米厚的挤出物。如实施例 1 至 58 中所述在如表 23 中给出的四组不同条件下对该挤出物进行长度方向拉伸。预期厚度是基于挤出物厚度的厚度并且如未成孔膜观察到的那样是纵向的。

[0350] 表 23:

[0351]

发明实施例 nr.	纵向拉伸			厚度		OD TR924	OD [X-rite]
	比率	力 [N/mm ²]	温度 [°C]	实测值 [μm]	预期值 [μm]		
20/LS1	3.8	8.3	120	300	290		0.94
20/LS2	3.6	8.23	96	330	305		0.96
20/LS3	3.3	8.6	90	365	333		
20/LS4	3.1	8.2	80	380	355		

[0352] 然后在该长度拉伸膜上在表 24 中给出的条件下如对比例 1 至 3 中所述进行横向拉伸。密度、实测厚度和预期厚度（即基于挤出物厚度以及纵向和横向拉伸比的如果未成孔的厚度）也列在表 24 中。

[0353] 表 24:

[0354]

发明实施例 nr.	横向拉伸				密度 [g/mL]	厚度	
	比率	温度 [°C]	时间 [s]	速度 [%/min]		实测值 [μm]	预期值 [μm]
20/LS3/BS1	3.3	86	30	1000	0.984	199	101
20/LS3/BS2	3.3	91	30	1000	0.978	185	101
20/LS3/BS3	3.3	98	30	1000	0.993	180,190	101
20/LS3/BS4	3.3	100	30	1000	1.117	165	101
20/LS3/BS5	3.3	100	30	1000		150	101

[0355]

发明实施例 nr.	横向拉伸				密度 [g/mL]	厚度	
	比率	温度 [°C]	时间 [s]	速度 [%/min]		实测值 [μm]	预期值 [μm]
20/LS3/BS6		101	30	1000		105	101
20/LS3/BS7		102	30	1000		135	101
20/LS2/BS1	3.3	106	30	1000		135	93
20/LS3/BS8	3.3	110	30	1000		150	101
20/LS4/BS1	3.3	110	30	1000		165	108
20/LS2/BS2	3.3	113	30	1000		135	93
20/LS1/BS1	3.3	114	30	1000		110	88
20/LS3/BS9	3.3	121	30	1000	1.199	150	101
20/LS2/BS3	3.3	123	30	1000		120	93
20/LS3/BS10	3.3	128	30	1000	1.221	140	101
20/LS3/BS11	3.3	132	30	1000	1.228	140	101
20/LS3/BS12	3.3	142	30	1000	1.242	140	101
20/LS4/BS2		150				162	108
20/LS3/BS13	3.3	153	30	1000	1.235	140	101
20/LS3/BS14	3.5	111	30	2000	1.132	140	95
20/LS3/BS15		110	10	1000		152	101

[0356] 双轴拉伸降低膜密度,其中横向拉伸温度越低,密度降低得越多。但是,密度的降低小于简单根据实测厚度(与针对未成孔膜观测到的基于挤出物厚度、纵向拉伸比和横向拉伸比的预期厚度相比较)预计的程度。这可以部分解释为两种效应的组合:一方面由成孔引起的密度降低在一定程度上被另一方面由双轴拉伸引起的聚酯基质结晶度的提高补偿。

[0357] 表 25 给出实测厚度、预期厚度(即基于挤出物厚度以及纵向和横向拉伸比的如果未成孔的厚度)、用 MacBeth TR924 密度计用可见光滤光器以透射模式测得的光密度、预期光密度(即使用对比例 4 中公开的关系式使用理论层厚度值计算出的光密度)、和归因于 2 重量%浓度所用特定二氧化钛颜料的观测光密度与预期光密度之差 ΔOD ,以及进行横向拉伸时的温度。

[0358] 表 25:

[0359]

发明实施例 nr.	拉伸 温度 [°C]	厚度[μm]		OD (TR924)	预期 OD	ΔOD	OD (X-rite)
		实测值	预期值				
20/LS3/BS1	86	199	101	1.35	0.41	0.95	0.110
20/LS3/BS2	91	185	101	1.32	0.41	0.91	0.107
20/LS3/BS3	98	180,190	101	1.28;1.36	0.41	0.87; 0.95	0.103
20/LS3/BS4	100	165	101	1.20	0.41	0.79	0.96
20/LS3/BS5	100	150	101	1.22	0.41	0.81	0.100
20/LS3/BS6	101	105	101	1.15	0.41	0.75	0.90
20/LS3/BS7	102	135	101	1.08	0.41	0.67	0.81
20/LS2/BS1	106	135	93		0.38		0.1005
20/LS3/BS8	110	150	101		0.41		0.94
20/LS4/BS1	110	165	108	1.18	0.44	0.74	0.91
20/LS2/BS2	113	135	93	1.17	0.38	0.79	0.905
20/LS1/BS1	114	110	88	1.01	0.36	0.65	0.805
20/LS3/BS9	121	150	101	1.14	0.41	0.73	0.89
20/LS2/BS3	123	120	93		0.38		0.88
20/LS3/BS10	128	140	101	1.10	0.41	0.69	0.86
20/LS3/BS11	132	140	101	1.10	0.41	0.69	0.85
20/LS3/BS12	142	140	101	1.10	0.41	0.69	0.83
20/LS4/BS2	150	162	108		0.44		0.85
20/LS3/BS13	153	140	101	1.10	0.41	0.69	0.86

[0360] 从表 25 中的结果清楚看出,如不归因于所存在的 2 重量%二氧化钛的光密度所示,成孔程度随横向拉伸温度的降低而提高,无论横向拉伸过程中的其它相关条件如何。

[0361] 表 26 概括了对于在大约 110°C 拉伸温度下获得的不同膜,拉伸条件、厚度、预期厚度、光密度、预期光密度和由成孔引起的非归因性光密度提高。

[0362] 表 26 中的数据表明,拉伸时间从 30 秒降至 10 秒且拉伸速度从 1000% /min 提高至 2000% /min 也有助于成孔。

[0363] 表 26:

[0364]

发明实施例 nr.	横向拉伸			厚度[μm]		OD	预期	ΔOD	OD
	温度 [$^{\circ}\text{C}$]	时间 [s]	速度 [%/min]	实测值	预期值	TR924	OD		(X-rite)
20/LS3/BS14	111	30	2000	140	95	1.20	0.39	0.81	0.95
20/LS3/BS8	110	30	1000	150	101		0.41		0.94
20/LS4/BS1	110	30	1000	165	108	1.18	0.44	0.74	0.91
20/LS3/BS15	110	10	1000	152	101	1.22	0.41	0.81	1.00

[0365] 通过将膜夹在 Instron 4411 装置中并在膜与烙铁在各种温度下接触 5 秒后观察膜厚度和光密度的变化,证实发明实施例 20/LS3/BS1 的双轴拉伸膜中存在成孔。这些实验的结果列在表 27 和 28 中。

[0366] 表 27:

[0367]

发明实施例 nr	加热前的 OD	在 0.5 N/mm ² 压力和下列温度下 加热 5 秒后的 OD (TR924)					在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下的 ΔOD	OD 的 降低%
		122 $^{\circ}\text{C}$	130 $^{\circ}\text{C}$	150 $^{\circ}\text{C}$	170 $^{\circ}\text{C}$	190 $^{\circ}\text{C}$		
20/LS3/BS1	1.36	1.18	1.12	1.02	0.82	0.72	0.42	25

[0368] 表 28:

[0369]

发明实施例 nr	加热前的膜厚度 [μm]	在 0.5 N/mm ² 压力和下列温度下加热 5 秒后的膜厚度 [μm]				
		122 $^{\circ}\text{C}$	130 $^{\circ}\text{C}$	150 $^{\circ}\text{C}$	170 $^{\circ}\text{C}$	190 $^{\circ}\text{C}$
20/LS3/BS1	199	163	157	147	139	145

[0370] 对于发明实施例 20/LS1/BS1 的膜,观察到在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下 0.42 的光密度降低,相当于 25%,伴随着 26% 的层厚度降低。

[0371] 发明实施例 21 至 23

[0372] 如对实施例 1 至 11 所述,用如表 29 中概括的不同浓度的 SAN 06、T04 和 PET04 制造 SAN06 在芳族聚酯中的未着色分散体的发明实施例 21 至 23 的大约 1100 微米厚的挤出物。

[0373] 表 29:

[0374]

发明实施例 nr.	PET02 [wt%]	PET04 [wt%]	SAN 06 [wt%]	乙酸镁 [ppm]	UVITEX 0B-one [ppm]
21	57.7	25.3	17	—	100
22	25.3	57.7	17	—	100
23	—	85.0	15	33	—

[0375] 在表 30 中给出的条件下如对比例 1 至 3 中所述对各挤出物进行长度方向拉伸。预期厚度是基于挤出物厚度的厚度并且如未成孔膜观察到的那样是纵向的。

[0376] 表 30：

[0377]

发明实 施例 nr	纵向拉伸			厚度		OD	预期	ΔOD	ΔOD/ OD	OD
	比率	力 [N/mm ²]	温度 [°C]	实测值 [μm]	预期值 [μm]	TR924	OD			[X-rite]
21/LS1	3.8	8.21	175	301	289	0.80	0.05	0.75	0.94	0.47
21/LS2	3.6	8.65	142	320	305	0.72	0.05	0.67	0.93	0.47
22/LS1	3.8	8.44	116	298	289	0.97	0.05	0.92	0.95	0.77
22/LS2	3.6	8.65	97	330	305	1.06	0.05	1.01	0.95	0.85
22/LS3	3.35	6.36	119	320	328	0.78	0.05	0.73	0.93	0.60
23/LS1	3.3	8.0	89			1.00	0.05	0.95	0.95	
23/LS2	3.3	9.5	80			1.14	0.05	1.09	0.96	

[0378] 然后在该纵向拉伸膜上在表 31 中给出的条件下如对比例 1 至 3 中所述以 30 秒拉伸时间和 1000% / 分钟拉伸速度进行横向拉伸。实测厚度、预期厚度（即基于挤出物厚度以及纵向和横向拉伸比的如果未成孔的厚度）、用 MacBeth TR924 密度计用可见光滤光器以透射模式测得的光密度、预期光密度（即 0.05，几乎完全通过膜两面上的折射效应测得的聚对苯二甲酸乙二酯的光密度），和归因于该芳族聚酯的观测光密度与预期光密度之差 ΔOD 也列在表 31 中。

[0379] 表 31：

[0380]

发明实施例 nr.	横向拉伸		厚度[μm]		OD TR924	预期 OD	ΔOD	$\Delta\text{OD}/$ OD
	比率	温度 [$^{\circ}\text{C}$]	实测值	预期值				
21/LS2/BS1	3.3	124	82	92	0.83	0.05	0.78	0.94
22/LS1/BS1	3.3	120	97	88	0.99	0.05	0.94	0.95
22/LS2/BS1	3.3	120	123	92	1.04	0.05	0.99	0.95
23/LS1/BS1	3.5	90	165	95	1.08	0.05	1.03	0.95
23/LS1/BS2	3.5	88	175	95	1.10	0.05	1.05	0.95
23/LS1/BS3	3.5	85	172	95	1.15	0.05	1.10	0.96
23/LS1/BS4	3.5	82	195	95	1.20	0.05	1.15	0.96
23/LS2/BS1	3.5	94	227	95	1.22	0.05	1.17	0.96
23/LS2/BS2	3.5	85	228	95	1.30	0.05	1.25	0.96
23/LS2/BS3	3.5	81	227	95	1.30	0.05	1.25	0.96
23/LS2/BS4	3.5	77	235	95	1.34	0.05	1.29	0.96
23/LS2/BS5	3.5	75	232	95	1.33	0.05	1.28	0.96

[0381] 表 31 中的结果表明,与发明实施例 21/LS2/BS1 的膜(其中线型聚酯基质含 3 摩尔%间苯二甲酸酯)的归因于成孔的 0.78 的不透明化光密度相比,发明实施例 23/LS2/BS4 和 23/LS2/BS5 的膜(其中线型聚酯基质含 10 摩尔%间苯二甲酸酯)的归因于成孔的不透明化光密度极大提高,为 1.28 和 1.29。

[0382] 通过将膜夹在 Instron 4411 装置中并在膜与烙铁在各种温度下接触 5 秒后观察膜厚度和光密度的变化,证实发明实施例 21/LS2/BS1、22/LS1/BS1 和 22/LS2/BS1 和发明实施例 23 系列的双轴拉伸膜中存在成孔。这些实验的结果列在表 32 和 33 中。

[0383] 表 32:

[0384]

发明实施例 nr	加热前的 OD	在 0.5 N/mm ² 压力和下列温度下加 热 5 秒后的 OD (TR924)					在 170℃ 下的 ΔOD	OD 的 降低%
		122℃	130℃	150℃	170℃	190℃		
21/LS2/BS1	0.83	0.45	0.38	0.19	0.16	0.18	0.67	81
22/LS1/BS1	0.99	0.49	0.42	0.22	0.14	0.13	0.85	86
22/LS2/BS1	1.04	0.67	0.44	0.22	0.16	0.13	0.88	85
23/LS1/BS1	1.10	-	-	-	0.23	0.17	0.87	79
	1.08	-	-	-	0.17	0.14	0.91	84
23/LS1/BS2	1.11	-	-	-	0.18	0.17	0.93	84
23/LS1/BS3	1.12	-	-	-	0.25	0.19	0.87	78
23/LS1/BS4	1.10	-	-	-	0.23	0.22	0.87	79
23/LS2/BS1	1.29	-	-	-	0.30	0.19	0.99	77
23/LS2/BS2	1.32	-	-	-	0.32	0.16	1.00	76
	1.12	-	-	-	0.17	0.20	0.92	82
23/LS2/BS3	1.33	-	-	-	0.32	0.22	1.01	76
23/LS2/BS4	1.32	-	-	-	0.48	0.16	0.84	64
23/LS2/BS5	1.32	-	-	-	0.35	-	0.97	72

[0385] 表 33:

[0386]

发明实施例 nr	加热前的 膜厚度[μm]	在 0.5 N/mm ² 压力和下列温度下加 热 5 秒后的膜厚度 [μm]					在 170℃ 下的Δ 厚度	厚度 的降 低%
		122℃	130℃	150℃	170℃	190℃		
21/LS2/BS1	82	83	80	74	71	76	11	13
22/LS1/BS1	97	97	91	87	81	67	16	16
22/LS2/BS1	123	118	114	105	99	74	24	19
23/LS1/BS1	164	-	-	-	118	118	46	28
	163	-	-	-	122	98	41	25
23/LS1/BS2	170	-	-	-	121	91	49	29
23/LS1/BS3	158	-	-	-	119	101	39	25

[0387]

23/LS1/BS4	194	-	-	-	140	140	54	28
23/LS2/BS1	209	-	-	-	142	135	67	32
23/LS2/BS2	220	-	-	-	141	104	79	36
23/LS2/BS3	216	-	-	-	138	111	78	36
23/LS2/BS4	219	-	-	-	148	92	71	32
23/LS2/BS5	216	-	-	-	139	-	77	36

[0388] 对于发明实施例 21/LS2/BS1、22/LS1/BS1 和 22/LS2/BS1 的膜,观察到在 190℃下 0.67、0.85 和 0.88 的光密度降低,分别相当于 81、86 和 85%。在本发明的 23 系列中,在 190℃下的光密度降低在 0.84 和 1.01 之间变动,相当于 64 至 84%。

[0389] 这些光密度降低伴随着 13、16 和 19%的层厚度降低,对于发明实施例 23 系列,观察到 25 至 36%的厚度降低。这些结果表明,在使含 15 或 17 重量% SAN 06 的聚酯层透明化时,光密度极大降低,最多为 1.01。

[0390] 实施例 24 至 30

[0391] 如对实施例 1 至 11 所述,用如表 24 中概括的不同浓度的 PET02 和 PET06 制造含 2 重量%二氧化钛和 15 重量% SAN 06 的发明实施例 24 至 30 的大约 1100 微米厚的挤出物。

[0392] 表 34:

[0393]

发明实施例 nr.	NP* [mol%]	PET02 [wt%]	PET06 [wt%]	SAN 06 [wt%]	UVITEX 0B-one [ppm]	TiO ₂ [wt%]
24	5.2	66.3	16.7	15	100	2.0
25	8.5	55.7	27.3	15	100	2.0
26	12.6	43.0	40.0	15	100	2.0
27	15.8	33.3	49.7	15	-	2.0
28	17.0	29.7	53.3	15	100	2.0
29	21.5	16.3	66.7	15	-	2.0
30	26.7	1.0	82.0	15	-	2.0

[0394] * 聚酯中的新戊烯单体单元

[0395] 在表 35 中给出的条件下,如对比例 1 至 3 中所述对各挤出物进行长度方向拉伸。预期厚度是基于挤出物厚度的厚度并且如未成孔膜观察到的那样是纵向的。

[0396] 表 35:

[0397]

实施例 nr.	纵向拉伸				密度 [g/mL]	厚度		OD TR924	预期 OD	ΔOD	ΔOD /OD	OD [X-rite]
	比率	力 [N/mm ²]	速度 [m/min]	温度 [°C]		实测 [μm]	预期 [μm]					
24/BS1	3.3	9.55	4.0			387	333					0.84
25/BS1	3.3	9.55	4.0			366	333					0.82
26/BS1	3.3	8.27	4.0			366	333					0.77
27/BS1	3.3	8.0		90	1.147	350	333	1.19	0.87	0.32	0.27	0.97
28/BS1	3.3	7.64	4.0			362	333					0.75
29/BS1	3.3	6.79	4.0			266	333					0.80
30/BS1	3.3	7.62	4.0			383	333					0.81
30/BS2	3.3	8.59	4.0			385	333					0.93

[0398] 然后在该长度拉伸膜上在表 36 中给出的条件下如对比例 1 至 3 中所述以 30 秒拉伸时间和 1000% / 分钟拉伸速度进行横向拉伸。实测厚度、预期厚度（即基于挤出物厚度以及纵向和横向拉伸比的如果未成孔的厚度）、用 MacBeth TR924 密度计用可见光滤光器以透射模式测得的光密度、预期光密度和归因于该芳族聚酯的观测光密度与预期光密度之差 ΔOD 也列在表 36 中。

[0399] 表 36 中的结果清楚表明,对于 PET 与 PETG 的共混物基质而非 PET 或 PET 与对苯二甲酸、间苯二甲酸和乙二醇的聚酯（如 PET03、PET04 和 PET05）的共混物基质,所实现的光密度的极大部分的不透明化（69%）归因于成孔。

[0400] 表 36:

[0401]

实施例 nr.	拉伸		密度 [g/mL]	厚度 [μm]	预期 厚度 [μm]	OD TR924	预期 OD	ΔOD	ΔOD /OD	OD [X-rite]
	比率	温度 [°C]								
24/LS1/BS1	3.5	100	1.17	141	95					0.81
25/LS1/BS1	3.5	95	1.07	123	95					0.82
26/LS1/BS1	3.5	95	1.12	136	95					0.81
27/LS1/BS1	3.5	95	0.944	150	95	1.28	0.89	0.39	0.69	1.02
28/LS1/BS1	3.5	95	1.12	133	95					0.85
29/LS1/BS1	3.5	100	1.03	135	95					0.87
30/LS1/BS1	3.5	100	0.96	139	95					0.83
30/LS2/BS1	3.5	100		147	95					0.98

[0402] 通过将膜夹在 Instron 4411 装置中并在膜与烙铁在各种温度下接触 5 秒后观察膜厚度和光密度的变化,证实发明实施例 24/LS1/BS1、25/LS1/BS2、26/LS1/BS1、28/LS1/BS1 和 29/LS1/BS1 的双轴取向膜中存在成孔。这些实验的结果列在表 37。

[0403] 表 37:

[0404]

发明实施例 nr	加热前的膜厚度 [μm]	加热前的 OD	在 0.5 N/mm ² 压力和下列温度下加热 5 秒后							
			150℃		170℃					
			膜厚度 [μm]	OD	膜厚度			OD		
					实测值 [μm]	Δ [μm]	%降低	实测值	Δ	%降低
24/LS1/BS1	129	0.992	114	0.638	108.3	20.7	16.0	0.579	0.413	41.6
25/LS1/BS2	119	1.09	103	0.662	95.7	23.3	19.6	0.551	0.539	49.4
26/LS1/BS1	134	1.1	106	0.582	101.7	32.3	24.1	0.510	0.59	53.6
28/LS1/BS1	121	1.07	102	0.608	88.7	32.3	26.7	0.537	0.533	49.8
29/LS1/BS1	111	1.06	76	0.455	58	53	47.7	0.406	0.654	61.7

[0405] 在 170℃ 下的光密度降低从发明实施例 24/LS1/BS1 的膜的 0.413 到发明实施例 29/LS1/BS1 的膜的 0.654 变化,相当于 41.6 到 61.7%。这些光密度降低伴随着 16 至 47.7% 的层厚度降低。这些结果表明,在使含 15 重量% SAN 06 和 2 重量% TiO₂ 的聚酯层透明化时,光密度极大降低,最多为 0.654。

[0406] 实施例 31 和 32

[0407] 如下制造都含 2 重量% 二氧化钛和 15 重量% TPX 820 的发明实施例 31 和 32 的大约 1100 微米厚的挤出物:将表 8 中的成分以表 8 中给出的比例混合,然后将该混合物在 150℃ 下在真空 (< 100 毫巴) 下干燥 4 小时,再在 PET- 挤出机中熔融,挤过片材模头并冷却产生表 38 中概括的发明实施例 31 和 32 的挤出物,表 38 中还给出间苯二甲酸酯 (IPA): 对苯二甲酸酯 (TPA) 比率。

[0408] 表 38:

[0409]

发明实施例 nr.		PET02 [wt%]	PET04 [wt%]	IPA : TPA 比率	TPX 820 [wt%]	TiO ₂ [wt%]
31	SP54	33.3	49.7	0.0637	15	2.0
32	SP67	83	—	—	15	2.0

[0410] 在表 39 中给出的条件下如对比例 1 至 3 中所述对各挤出物进行纵向拉伸。预期厚度是基于挤出物厚度的厚度并且如未成孔膜观察到的那样是纵向的。

[0411] 表 39:

[0412]

发明实施例 nr	纵向拉伸				密度 [g/mL]	厚度		TR924			OD [X-rite]
	比率	力 [N/mm ²]	温度 [°C]	速度 [m/min]		实测值 [μm]	预期值 [μm]	OD	预期 OD	ΔOD	
31/LS1	3.3	5.21	74	4.0	1.147	500	333	1.10	0.87	0.23	0.96
32/LS1	3.3	-	86	4.0			333				

[0413] 然后如对比例 1 至 3 所述,在该纵向拉伸膜上在表 40 中给出的条件下以 30 秒拉伸时间和 1000% / 分钟拉伸速度进行横向拉伸。实测厚度、预期厚度(即基于挤出物厚度以及纵向和横向拉伸比的如果未成孔的厚度)、用 MacBeth TR924 密度计用可见光滤光器以透射模式测得的光密度、预期光密度和归因于该芳族聚酯的观测光密度与预期光密度之差 ΔOD 也列在表 40 中。

[0414] 表 40:

[0415]

发明实施例 nr.	横向拉伸		密度 [g/mL]	厚度		OD TR924	预期 OD	ΔOD	ΔOD/OD
				实测值 [μm]	预测值 [μm]				
	比率	温度[°C]							
31/LS1/BS1	3.5	100	0.64	270	95	1.09	0.39	0.70	0.642
32/LS1/BS1	3.5	100	0.48	244	95	1.07	0.39	0.68	0.635

[0416] 表 40 中的结果清楚表明,对于含 TPX 作为粒度大约 10 微米的结晶分散相的 PET04 基质,所实现的光密度的极大部分的不透明化(64%)归因于成孔。但是,C5/LS1/BS1 表现出 1258N/mm² 的纵向弹性(Young's)模量和 26.4N/mm² 的纵向屈服应力,这明显低于使用 SAN 作为不透明剂的材料。

[0417] 通过将膜夹在 Instron 4411 装置中并在膜与烙铁在 0.5N/mm² 的压力下在 150°C 下接触 5 秒、190°C 下 5 秒和 210°C 下 5 秒后观察膜厚度和光密度的变化,研究双轴拉伸膜 32/LS1/BS1 的透明化。这些实验的结果分别列在表 41、42 和 43 中。

[0418] 表 41:

[0419]

对比例 nr.	加热前的 OD(TR924)	加热前的 厚度 [μm]	在 0.5 N/mm ² 压力和 150°C 下加热 5 秒后		OD 的降 低%	在 150°C 下的厚 度变化 %
			OD(TR924)	厚度[μm]		
32/LS1/BS1	1.07	242	1.07	224	0	7.4

[0420] 表 42:

[0421]

对比例 nr.	加热前的 OD(TR924)	加热前的 厚度 [μm]	在 0.5 N/mm ² 压力和 190℃ 下加热 5 秒后		OD 的 降低%	在 190℃ 下的厚度 变化%
			OD (TR924)	厚度 [μm]		
32/LS1/BS1	1.07	245	1.08	207	0	15.5

[0422] 表 43:

[0423]

对比例 nr.	加热前的 OD(TR924)	加热前的 厚度 [μm]	在 0.5 N/mm ² 压力和 210℃ 下加热 5 秒后		OD 的 降低%	在 210℃ 下的厚度 变化%
			OD (TR924)	厚度 [μm]		
32/LS1/BS1	1.07	245	1.05	178	1.9	27.3

[0424] 甚至在 210℃ 下也没有显著透明化, 尽管膜厚度变化 27.3%。只在 230℃ 下才观察到显著透明化, 此时光密度降低 29% 且膜厚度降低 55%。在 150℃ 和 190℃ 下的膜厚度变化分别为 7.4% 和 15.5%, 无透明化表明优异的温度稳定性。

[0425] 发明实施例 33 和 34

[0426] 如下制造都含 2 重量% 二氧化钛和 15 重量% SAN 06 的发明实施例 33 和 34 的 1095 微米厚的挤出物: 将表 44 中的成分以表 14 中给出的比例混合, 然后将该混合物在 150℃ 下在真空 (< 100 毫巴) 下干燥 4 小时, 再在 PET- 挤出机中熔融, 挤过片材模头并冷却产生表 44 中概括的对比例 7 和 8 的挤出物, 表 44 中还给出间苯二甲酸酯 (IPA): 对苯二甲酸酯 (TPA) 比率。

[0427] 表 44:

[0428]

发明实施例 nr.	PET02 [wt%]	PET04 [wt%]	IPA : TPA 比率	SAN 06 [wt%]	TiO ₂ [wt%]	OB-one [ppm]
33	33.3	49.7	0.0637	15	2.0	100
34	56.1	36.9	0.0725	15	2.0	100

[0429] 在表 45 中给出的条件下如对比例 1 至 3 中所述对挤出物进行纵向拉伸。预期厚度是基于挤出物厚度的厚度并且如对未成孔膜观察到的那样是纵向的。

[0430] 表 15:

[0431]

发明实 施例 nr	纵向拉伸				密度 [g/mL]	厚度		TR924			OD [X-rite]	撕裂强度 [N/mm]
	比率	力 [N/mm ²]	温度 [°C]	速度 [m/min]		实测 值 [μm]	预期 值 [μm]	OD	预期 OD	ΔOD		
33/LS1	3.3	8.1	93	4.0	0.82	360	332	1.03	0.87	0.16	0.82	
33/LS2	3.3	10.0	82	4.0	1.08	390	332	1.28	0.87	0.41	1.08	
34/LS1	3.3	9.3	91	4.0		397	332		0.87			3.4
34/LS2	2.8	9.3	90	4.0		455	332					

[0432] 纵向拉伸伴随着由成孔引起的密度降低,这随温度(即拉伸力)降低而提高。但是,对于发明实施例 33 的挤出物在 93°C 下的纵向拉伸,在拉伸膜中没有不均匀的情况下发生该纵向拉伸,在 82°C 下,在拉伸膜边缘出现团块状的不均匀。

[0433] 然后如对比比例 1 至 3 所述,在该长度拉伸膜上在表 46 中给出的条件下以 30 秒拉伸时间和 1000% / 分钟拉伸速度进行横向拉伸。实测厚度、预期厚度(即基于挤出物厚度以及纵向和横向拉伸比的如果未成孔的厚度)、用 MacBeth TR924 密度计用可见光滤光器以透射模式测得的光密度、预期光密度和归因于该芳族聚酯的观测光密度与预期光密度之差 ΔOD 也列在表 46 中。

[0434] 表 46:

[0435]

对比例 nr.	横向拉伸		密度 [g/mL]	厚度		OD TR924	预期 OD	Δ OD	Δ OD/ OD	OD [X-rite]
	比率	温度 [°C]		实测值 [μ m]	预测值 [μ m]					
33/LS1/BS1	3.5	120	1.24	111	95	0.93	0.39	0.54	0.58	0.69
33/LS1/BS2	3.5	110	1.19	117	95	0.982	0.39	0.592	0.60	0.71
33/LS1/BS3	3.5	100	1.17	119	95	0.987	0.39	0.597	0.60	0.80
33/LS1/BS4	3.5	95		124	95					0.85
33/LS1/BS5	3.5	95	1.11		95	1.11	0.39	0.72	0.65	0.84
33/LS2/BS1	3.5	120		140	95					0.85
33/LS2/BS2	3.5	110	1.11	129	95	1.16	0.39	0.77	0.66	0.90
33/LS2/BS3	3.5	102	1.02	170	95					0.99
33/LS2/BS4	3.5	95		190	95					1.00
33/LS1/BS1	3.5	90	0.88	168	95					1.11

[0436] 表 16 中的结果清楚表明,对于 IPA/TPA 比率为 0.0637 的含 15 重量% SAN 06 作为非晶高聚物分散相的聚酯基质,所实现的光密度的极大部分的不透明化(最多 66%)归因于成孔。

[0437] 发明实施例 35 至 39

[0438] 如下制造都含 2 重量%二氧化钛、SAN 06 和 TPX 820 的发明实施例 35 至 39 的大约 1100 微米厚的挤出物:将这些成分以表 47 中给出的比例混合,然后将该混合物在 150°C 下在真空(< 100 毫巴)下干燥 4 小时,再在 PET-挤出机中熔融,挤过片材模头并冷却产生表 47 中概括的发明实施例 1 和 5 的挤出物,表 47 中还给出间苯二甲酸酯(IPA):对苯二甲酸酯(TPA)比率。

[0439] 表 47:

[0440]

发明实施例 nr.	PET02 [wt%]	PET04 [wt%]	IPA : TPA 比率	TPX 820 [wt%]	SAN 06 [wt%]	TiO ₂ [wt%]
35	33.3	49.7	0.0637	14	1	2.0
36	33.3	49.7	0.0637	7.5	7.5	2.0
37	33.3	49.7	0.0637	1	14	2.0
38	45.3	37.7	0.0476	1	14	2.0

39	44.6	38.4	0.0485	0.5	14.5	2.0
----	------	------	--------	-----	------	-----

[0441] 在表 48 中给出的条件下如对比例 1 至 3 中所述对各挤出物进行纵向拉伸。预期厚度是基于挤出物厚度的厚度并且如未成孔膜观察到的那样是纵向的。

[0442] 表 48：

[0443]

发明实施例 nr	TPX 820 [wt%]	SAN 06 [wt%]	纵向拉伸				密度 [g/mL]	厚度		撕裂强度 ASTM D1938 [N/mm]
			温度 [°C]	比率	力 [N/mm ²]	V1 速度 [m/min]		实测 值 [μm]	预期 值 [μm]	
35/LS1	14	1	88	3.3	4.2	4.0	0.94	379	333	
35/LS2	14	1	72	3.3	6.3	4.0	1.04	369	333	
36/LS1	7.5	7.5	89	3.3	5.2	4.0	1.12	336	333	
36/LS2	7.5	7.5	71	3.3	6.3	4.0	1.19	328	333	
37/LS1	1	14	90	3.3	7.86	4.0	1.22	364	333	
37/LS2	1	14	76	3.3	9.75	4.0	1.18	385	333	
38/LS1	1	14	80	3.3	9.8	4.0		443	333	6.5
38/LS2	1	14	84	2.8	6.8	4.0		425	393	
39/LS1	0.5	14.5	75	3.3	9.5	4.0		406	333	6.5

[0444] 表 48 中的结果表明,使用 15 重量%的分散混合物——全同立构聚(4-甲基-1-戊烯)(PMP)(其是熔点高于该线型聚酯基质的玻璃化转变温度的结晶高聚物)的粒子和丙烯腈-苯乙烯嵌段共聚物(SAN)(其是玻璃化转变温度高于该线型聚酯基质的玻璃化转变温度的非晶高聚物)的粒子的混合物时,可以在低至低于 80°C 的温度下在无膜不均匀性的情况下实现纵向拉伸,而对于相同聚酯组合物(IPA:TPA 比率=0.0637),使用 15 重量% SAN 时不能实现这一点(参见发明实施例 33)。此外,尽管在相同聚酯组合物中使用 15 重量% PMP 时在低于 80°C 的温度下可以实现纵向拉伸(参见发明实施例 31),但在横向拉伸时,获得具有明显更差的纵向弹性(Young's)模量和纵向屈服应力的膜。在分散 PMP 和 SAN 的混合物时,情况不是如此。

[0445] 在 9.8 和 9.5N/mm² 的拉伸力下纵向拉伸的发明实施例 38/LS1 和 39/LS1 的膜(分别为具有 15 重量%的 PMP 和 SAN 总浓度以及 1 和 0.5 重量%的 PMP 浓度)的撕裂强度(6.5N/mm)为在 9.3N/mm² 的拉伸力下纵向拉伸的发明实施例 34/LS1 的膜(在具有相同组成的聚酯中含有 15 重量% SAN)的撕裂强度(3.4N/mm)的两倍。

[0446] 然后如对比例 1 至 3 所述,在该纵向拉伸膜上在表 49 中给出的条件下以 30 秒拉伸时间和 1000%/分钟拉伸速度进行横向拉伸。密度、实测厚度和预期厚度(即基于挤出物厚度以及纵向和横向拉伸比的如果未成孔的厚度)也列在表 49 中。

[0447] 表 49:

[0448]

发明实施例 nr	IPA: TPA 比率	横向拉伸			密度 [g/mL]	实测厚度 [μm]	预期厚度 [μm]
		温度 [$^{\circ}\text{C}$]	比率	速度 [%/min]			
35/LS1/BS1	0.0637	100	3.5	1000	0.57	201	95
36/LS1/BS1	0.0637	100	3.5	1000	-	136	95
37/LS1/BS1	0.0637	100	3.5	1000	1.00	140.5	95
38/LS2/BS1	0.0476	90	3.5	1000	1.07	166	112
39/LS1/BS1	0.0485	90	3.5	1000	0.83	180	95

[0449] 表 19:

[0450]

发明实施例 nr	IPA: TPA 比率	横向拉伸			密度 [g/mL]	实测厚度 [μm]	预期厚度 [μm]
		温度 [$^{\circ}\text{C}$]	比率	速度 [%/min]			
35/LS1/BS1	0.0637	100	3.5	1000	0.57	239	95
35/LS1/BS2	0.0637	90	3.5	1000	0.59	220	95
35/LS2/BS1	0.0637	100	3.5	1000			95
35/LS2/BS2	0.0637	90	3.5	1000			95
36/LS1/BS1	0.0637	100	3.5	1000	-	136	95
36/LS1/BS2	0.0637	90	3.5	1000			95
36/LS2/BS1	0.0637	100	3.5	1000			95
36/LS2/BS2	0.0637	90	3.5	1000			95
37/LS1/BS1	0.0637	100	3.5	1000	-	140.5	95
37/LS1/BS2	0.0637	90	3.5	1000	1.00	156	95
37/LS2/BS1	0.0637	100	3.5	1000	0.92	167	95
38/LS2/BS1	0.0476	100	3.5	1000	1.13	167	112
38/LS2/BS2	0.0476	90	3.5	1000	1.07	177	112
39/LS1/BS1	0.0485	100	3.5	1000	0.85	184	95
39/LS1/BS2	0.0485	90	3.5	1000	0.83	218	95

[0451] 横向拉伸产生密度为 1.07 至 0.57g/mL 且实测厚度 / 预期厚度比率为 1.43 至 2.12 的膜, 表明存在显著微孔化和优异的隔绝性质。

[0452] 表 50 给出实测厚度、预期厚度、用 MacBeth TR924 密度计用可见光滤光器以透射模式测得的光密度、预期光密度（即使用对比例 4 中公开的关系式使用理论层厚度值计算出的光密度）、和归因于 2 重量%浓度所用特定二氧化钛颜料的观测光密度与预期光密度之差 ΔOD 。

[0453] 表 50：

[0454]

发明实施例 nr	IPA： TPA 比率	TPX 820 [wt%]	SAN 06 [wt%]	OD TR924	预期 OD	Δ OD	Δ OD/ OD	OD [X-rite]
35/LS1/BS1	0.0637	14	1	1.08	0.39	0.69	0.64	
36/LS1/BS1	0.0637	7.5	7.5	0.97	0.39	0.58	0.60	
37/LS1/BS1	0.0637	1	14	1.15	0.39	0.76	0.66	
38/LS2/BS1	0.0476	1	14	1.05	0.45	0.60	0.57	
39/LS1/BS1	0.0485	0.5	14.5	1.32	0.39	0.93	0.70	

[0455]

发明实施例 nr	IPA : TPA 比率	TPX 820 [wt%]	SAN 06 [wt%]	OD TR924	预期 OD	Δ OD	Δ OD/ OD	OD [X-rite]
35/LS1/BS1	0.0637	14	1	1.08	0.39	0.69	0.64	0.88
35/LS1/BS2	0.0637	14	1					0.84
35/LS2/BS1	0.0637	14	1					0.86
35/LS2/BS2	0.0637	14	1					0.85
36/LS1/BS1	0.0637	7.5	7.5	0.97	0.39	0.58	0.60	0.77
36/LS1/BS2	0.0637	7.5	7.5					0.78
36/LS2/BS1	0.0637	7.5	7.5					0.82
36/LS2/BS2	0.0637	7.5	7.5					0.84
37/LS1/BS1	0.0637	1	14	1.15	0.39	0.76	0.66	0.92
37/LS1/BS2	0.0637	1	14					0.96
37/LS2/BS1	0.0637	1	14					1.03
38/LS2/BS1	0.0476	1	14	1.05	0.45	0.60	0.57	0.84
38/LS2/BS2	0.0476	1	14					0.91

39/LS1/BS1	0.0485	0.5	14.5	1.32	0.39	0.93	0.70	1.10
39/LS1/BS2	0.0485	0.5	14.5					1.12

[0456] 表 50 的结果表明,在大致相同的拉伸温度下,对所有膜而言,微孔化增加对双轴拉伸膜的光密度的贡献都极高。

[0457] 膜 35/LS1/BS1、36/LS1/BS1、37/LS1/BS1、38/LS2/BS1 和 39/LS1/BS1 的机械性质概括在表 21 中。

[0458] 表 21:

[0459]

发明实施例 nr	IPA : TPA 比率	TPX 820 [wt%]	SAN 06 [wt%]	纵向弹性 (Young' s) 模量 [N/mm ²]	纵向屈服 应力 [N/mm ²]
35/LS1/BS1	0.0637	14	1		
36/LS1/BS1	0.0637	7.5	7.5		
37/LS1/BS1	0.0637	1	14		
38/LS2/BS1	0.0476	1	14		
39/LS1/BS1	0.0485	0.5	14.5		

[0460] 通过将膜夹在 Instron 4411 装置中并在膜与烙铁在 150°C 和 190°C 下接触 5 秒后观察膜厚度和光密度的变化,研究几个双轴拉伸膜的透明化。这些实验的结果列在表 51 和 52。

[0461] 表 51:

[0462]

发明实施例 nr.	加热前的 OD(TR924)	加热前的 厚度 [μm]	在 0.5 N/mm ² 压力和 150°C 下加热 5 秒后		OD 降低%	在 150°C 下的 厚度变化[%]
			OD (TR924)	厚度[μm]		
35/LS1/BS1	1.08	203	1.07	178	0	12.3
36/LS1/BS1	0.97	139	0.91	121	6	12.9
37/LS1/BS1	1.13	140	0.87	118	23	15.7
38/LS2/BS1	1.05	167	0.86	147	18	12.0
39/LS1/BS1	1.32	182	1.03	131	22	28.0

[0463] 表 52:

[0464]

发明实施例 nr.	加热前的 OD(TR924)	加热前的 厚度 [μm]	在 0.5 N/mm ² 压力和 190℃ 下加热 5 秒后		OD 降低 %	在 190℃ 下的 厚度变化[%]
			OD (TR924)	厚度[μm]		
35/LS1/BS1	1.07	204	1.06	163	0.9	20.1
36/LS1/BS1	0.955	133	0.86	105	9.9	21.0
37/LS1/BS1	1.16	139	0.70	102	39.6	26.6
38/LS2/BS1	1.05	166	0.72	131	31.4	21.1
39/LS1/BS1	1.32	180	0.77	112	41.7	37.8

[0465] 对类似膜厚度变化而言,在 0.5 和 1.0 重量% PMP 浓度下 [37/LS1/BS1、38/LS2/BS1 和 39/LS1/BS1] 的光密度降低百分比比在 7.5 和 14 重量% PMP 浓度下 [35/LS1/BS1 和 36/LS1/BS1] 高得多。

[0466] 在包含多个自承聚合膜和在它们之间和它们之上的层的防伪文件前体上进行的透明化实验

[0467] 发明实施例 40

[0468] 通过将具有下表 53 中给出的组成的 1100 微米厚挤出物如下表 54 中所示双轴拉伸至 240 微米厚,制造 240 微米厚的不透明微孔化膜。

[0469] 表 53:

[0470]

发明实施例 nr.	PET02 [wt%]	PET04 [wt%]	IPA : TPA 比率	SAN 06 [wt%]	TiO ₂ [wt%]	OB-one [ppm]
40	26.3	37.8	0.0445	10	1.3	66

[0471] 表 54:

[0472]

发明实施例 nr	纵向拉伸		横向拉伸			密度 [g/mL]
	比率	力[N/mm ²]	温度[℃]	比率	速度[%/min]	
40/LS1/BS1	3.3		100	3.5	1000	1.34

[0473] 将该 240 微米厚不透明微孔化膜在一面上使用聚氨酯粘合层与来自 AMCOR 的 35 微米厚 PETG 不透明膜层压,并在另一层上涂布 12 微米厚接收层构造,该接收层构造具有大约 0.41 的光密度,依序包含两个用二氧化钛着色的明胶层、包含染料 DTR- 前体的接收层和保护层,从而制造用于实现如 ISO 7810 中指定的 ID-1 格式的第一防伪文件前体。

[0474] 如下在该 240 微米厚不透明微孔化膜中获得字母 M 图案:在来自 OASYS Technologies Ltd 的 OASYS OLA6/7 层压机中在两个金属板(中间具有有机硅纸以防止粘着)之间使金属形状与该第一防伪文件前体的带有 PETG 膜的一面接触,该层压机的设置使得施加 32 单位的压力,并在温度经 135 秒从室温升至 180℃,温度在 180℃ 下保持 150 秒,

然后经 45 秒降至 155℃的同时保持该压力。随后将压力升至 37 单位,在温度经 390 秒从 155℃降至 50℃的同时,保持该压力。整个周期花费 12 分钟。该 240 微米厚不透明微孔化膜的透明化伴随着 PETG 膜的可察觉形变。

[0475] 然后将在该 240 微米厚不透明微孔化膜中带有图案的第一防伪文件前体在带有 PETG 膜的一面上层压到第二防伪文件前体上,该第二防伪文件前体依序由来自 AMCOR 的 500 微米厚不透明 PETG 膜、来自 FOLIENWERK WOLFEN GMBH 的 35 微米厚不透明 PETG 膜、63 微米厚双轴取向 PET 膜和 6 微米厚的由两个用二氧化钛着色的明胶层和保护层构成的层构造构成。

[0476] 在来自 OASYS Technologies Ltd 的 OASYS OLA6/7 层压机中在两个金属板(中间具有有机硅纸以防止粘着)之间进行层压,该层压机的设置使得施加 30 单位的压力,并在整个层压过程中在温度经 100 秒从室温升至 150℃,然后在 150℃下保持 150 秒,然后经 270 秒降至 50℃的同时保持该压力。整个周期花费 520 秒。第一防伪文件前体的 PETG 膜中的形变在该层压过程中由于 PETG-膜的熔融而消失,但在从第一防伪卡前体的带有该层构造的一面观察时,该 240 微米厚不透明微孔化膜中的图案仍清晰可见,

[0477] 在 240 微米厚不透明微孔化膜中具有图案的第一防伪文件前体也层压到第三防伪文件前体上,该第三防伪文件前体依序由来自 FOLIENWERK WOLFEN GMBH 的 200 微米厚不透明 PETG 膜、来自 AMCOR 的 35 微米厚不透明 PETG 膜、另一片 240 微米厚不透明微孔化膜和 6 微米厚的由两个用二氧化钛着色的明胶层和保护层构成的层构造构成,以提供如 ISO 7810 中指定的 ID-1 格式中的防伪文件。

[0478] 在该防伪文件的宽度和长度上,对由第一和第三防伪卡前体的层压产生的 ID-1 防伪文件施以动态弯曲试验。该卡耐受根据 ISO 10373 :5.8 在宽度上使用动态弯曲试验的多于 50,000 次弯曲和根据 ISO 10373 :5.8 在长度上使用动态弯曲试验的多于 200,000 次弯曲。

[0479] 本发明可以包括本文中明示或暗示公开的任何特征或特征的组合或其任何泛化,无论其是否涉及目前要求保护的本发明。鉴于上述描述,本领域技术人员显而易见的是,可以在本发明的范围内作出各种修改。