



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106957616 A

(43)申请公布日 2017.07.18

(21)申请号 201710312224.X

C08G 63/83(2006.01)

(22)申请日 2017.05.05

C09D 175/04(2006.01)

(71)申请人 杭州大华塑业有限公司

C09D 163/00(2006.01)

地址 311400 浙江省杭州市富阳区银湖街
道富闲路9号银湖创新中心7号四层
423室

C09D 7/12(2006.01)

(72)发明人 张敏 王水发 徐海波 胡晓夏
李逸坤 唐兴 杜振华

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务有限公
司 33200

代理人 林超

(51)Int.Cl.

C09J 7/02(2006.01)

C09J 167/02(2006.01)

C08G 63/183(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种可印刷型覆铁膜及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种可印刷型覆铁膜及其制备方法。覆铁膜具有三层结构,为印刷层、聚酯内膜层和聚酯粘结层;印刷层是由主要成分聚氨酯、环氧树脂和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷构成的涂布液在聚酯内膜层上表面涂覆而成;聚酯内膜层和聚酯粘结层主要是由对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和乙二醇或者二醇混合物混合反应共聚而成。本发明通过对聚酯薄膜表面涂层成分改良赋予覆铁膜良好的可印刷性,并通过共聚改性的方式改善了PET聚酯的柔韧性,提高了聚酯薄膜内层与镀铬铁表面的粘合性能,将会对印铁及包装容器、制罐行业创造良好的经济效益和社会效益。

1. 一种可印刷型覆铁膜,其特征在于:所述覆铁膜具有三层结构,三层从上到下依次为印刷层、聚酯内膜层和聚酯粘结层;所述的聚酯内膜层和聚酯粘结层均为共聚聚酯,聚酯分子链的羧酸共聚成分主要由对苯二甲酸和间苯二甲酸构成。

2. 根据权利要求1所述的一种可印刷型覆铁膜,其特征在于:所述的覆铁膜是由聚酯内膜层和聚酯粘结层共挤出后在线涂布印刷层制备获得。

3. 根据权利要求1所述的一种可印刷型覆铁膜,其特征在于:所述的印刷层是由主要成分聚氨酯、环氧树脂和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷构成的涂布液在聚酯内膜层上表面涂覆而成。

4. 根据权利要求1所述的一种可印刷型覆铁膜,其特征在于:所述的聚酯内膜层主要是由对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和乙二醇混合反应共聚而成。

5. 根据权利要求1所述的一种可印刷型覆铁膜,其特征在于:所述的聚酯粘结层主要是由对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和二醇混合物混合反应共聚而成,二醇混合物为乙二醇和其他二醇的混合,其他二醇选自丁二醇、环己二醇和新戊二醇一种。

6. 一种可印刷型覆铁膜的制备方法,其特征在于包含以下步骤:

1) 分别制备聚酯内膜层和聚酯粘结层的切片,并两个切片各自掺杂二氧化硅分别制备聚酯内膜层母切片和聚酯粘结层母切片,二氧化硅的质量分别为聚酯内膜层质量和聚酯粘结层质量的百分之二;

2) 在一台双螺杆挤出机的两个加料口分别添加97.5质量份聚酯内膜层切片和2.5质量份聚酯内膜层母切片,在另一台双螺杆挤出机的两个加料口分别添加97.5质量份聚酯粘结层切片和2.5质量份聚酯粘结层母切片,通过共挤出方式得到双层聚酯薄膜;

2) 将双层聚酯薄膜进行铸片,铸片后进行纵向拉伸;

3) 制备涂布液,用在线涂布的方式在纵向拉伸后的双层聚酯薄膜上进行涂布,涂布的厚度为3~6 μm ,涂布后烘干,烘干温度为80~90 $^{\circ}\text{C}$,烘干后涂层厚度0.4~0.9 μm ,得到复合薄膜;

4) 将复合薄膜经横向拉伸得到可印刷型覆铁膜。

7. 根据权利要求1所述的一种可印刷型覆铁膜的制备方法,其特征在于:所述的双螺杆挤出机中,聚酯内膜层的挤出温度设定为260 $^{\circ}\text{C}$,聚酯粘结层的挤出温度设定为255 $^{\circ}\text{C}$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种可印刷型覆铁膜的制备方法,其特征在于:所述的聚酯内膜层的切片采用以下方式制备:在氮气保护下,对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和乙二醇在二水合醋酸锌的催化下进行酯交换反应,于190~200 $^{\circ}\text{C}$ 下反应3小时,再在醋酸锑的催化下发生缩聚反应于280 $^{\circ}\text{C}$ 下反应3.5小时,反应后将产物冷却挤出并切片得到聚酯内膜层。

9. 根据权利要求1所述的一种可印刷型覆铁膜的制备方法,其特征在于:所述的聚酯粘结层的切片采用以下方式制备:在氮气保护下,对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和二醇混合物在二水合醋酸锌的催化下进行酯交换反应,于180~190 $^{\circ}\text{C}$ 下反应3小时,再在醋酸锑的催化下发生缩聚反应于280 $^{\circ}\text{C}$ 下反应3.5小时,确保缩聚反应完全,反应后将产物冷却挤出并切片得到聚酯粘结层。

10. 根据权利要求1所述的一种可印刷型覆铁膜的制备方法,其特征在于:所述的涂布液是由质量分数10%的聚氨酯固体、质量分数0.1%的环氧树脂、质量分数0.5%的 γ -氨丙

基三乙氧基硅烷、质量分数1%的邻苯二甲酸二甲酯、质量分数0.1%的聚二甲基硅氧烷、质量分数1%的改性水滑石、质量分数3%的异丙醇和质量分数84.3%的水制备而成。

一种可印刷型覆铁膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及双向拉伸聚酯薄膜材料领域,特别涉及了一种可印刷型覆铁膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 资源节约、绿色环保与食品安全正日益成为世界包装发展的主流元素,为顺应这一潮流,传统金属包装行业推出了一款新型包装材料——覆膜铁。覆膜铁是由高分子树脂薄膜和钢基板组成,通过高温高压将塑料薄膜复合于金属基板上。传统的金属罐内侧都必须经过涂装加工,现在的处理方法是在罐内壁采用树脂进行涂装。但是这种涂装工艺所使用的涂料里含有环境激素的有害物质。相比传统印铁工艺,由于覆膜铁在性能、材料成本、生产成本、环保和能源消耗等方面具备更多优势,在印铁包装产品使用领域日趋广泛、微利时代到来的今天,该技术的革命性突破将会对印铁及包装容器、制罐行业创造良好的经济效益和社会效益。

[0003] 覆在覆膜铁表面的膜称为覆铁膜。出于覆膜铁包装材料对印刷的需求,覆铁膜材料需具备可印刷性,而由于聚酯材料性质,UV油墨在聚酯材料表面的附着力很差,虽然进行电晕处理仍不能达到附着力要求。水性聚氨酯以水为分散介质,由于其不含有机溶剂,故具有不燃、无毒、环保及储运方便等优点。但如何改善水性聚氨酯耐水耐溶剂性、耐热性和粘接力等性能的问题所在。

发明内容

[0004] 为了解决背景技术中存在的问题,本发明提出了一种可印刷型覆铁膜及其制备方法,覆铁膜表面可印刷UV油墨,用共聚改性的方法提高了聚酯薄膜的柔韧性,可用于高温高压下在冷轧镀铬铁板上直接覆膜。

[0005] 本发明采用的技术方案是:

[0006] 一、一种可印刷型覆铁膜:

[0007] 所述覆铁膜具有三层结构,三层从上到下依次为印刷层、聚酯内膜层和聚酯粘结层;所述的聚酯内膜层和聚酯粘结层均为共聚聚酯,聚酯分子链的羧酸共聚成分主要由对苯二甲酸和间苯二甲酸构成。

[0008] 所述的覆铁膜是由聚酯内膜层和聚酯粘结层共挤出后在线涂布印刷层制备获得。

[0009] 所述的印刷层厚度 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$,聚酯内膜层厚度 $10\sim 15\mu\text{m}$,聚酯粘结层厚度 $10\sim 15\mu\text{m}$ 。

[0010] 所述的印刷层是由主要成分聚氨酯、环氧树脂和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷构成的涂布液在聚酯内膜层上表面涂覆而成。

[0011] 涂布液具体是由质量分数10%的聚氨酯固体、质量分数0.1%的环氧树脂、质量分数0.5%的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、质量分数1%的邻苯二甲酸二甲酯、质量分数0.1%的聚二甲基硅氧烷、质量分数1%的改性水滑石、质量分数3%的异丙醇和质量分数84.3%的

水制备而成。

[0012] 所述的聚氨酯采用水性聚氨酯。

[0013] 所述印刷层的水性聚氨酯以水为分散介质,由于其不含有有机溶剂,故具有不燃、无毒、环保及储运方便等优点,但需要提高水性聚氨酯耐水耐溶剂性、耐热性和粘接力等性能。本发明通过适量的环氧树脂能够提高水性聚氨酯的T-剥离强度, γ -氨丙基三乙氧基硅烷能显著提高水性聚氨酯的T-剥离强度和耐水性。

[0014] 当同时加入0.1%的环氧树脂及0.5%的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷时,水性聚氨酯的T-剥离强度、稳定性和耐水性能较佳,使得本发明所述的覆铁膜适用于UV油墨印刷。

[0015] 所述的聚酯内膜层主要是由对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和乙二醇混合反应共聚而成。共聚而成获得的共聚聚酯中,聚酯分子链的羧酸主要成分为对苯二甲酸,辅助成分为间苯二甲酸。

[0016] 所述的对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯的质量配比是90~95份:5~10份,乙二醇加入质量是对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯质量总和的2.4倍。

[0017] 实施例在获得聚酯内膜层的共聚产物后,加入质量配比为1:1的苯酚/四氯乙烷混合溶剂并用乌氏粘度计测试,测试得到特性粘数为0.63~0.70dL/g,并且聚酯内膜层熔点温度为230~240℃。可见其聚酯内膜层的性能优良。

[0018] 所述的聚酯粘结层主要是由对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和二醇混合物混合反应共聚而成,二醇混合物为乙二醇和其他二醇的混合,其他二醇选自丁二醇、环己二醇和新戊二醇一种。共聚而成获得的共聚聚酯中,聚酯分子链的羧酸主要成分为对苯二甲酸,辅助成分为间苯二甲酸。

[0019] 所述的对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯的质量配比是88~89份:12~11份,二醇混合物加入质量是对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯质量总和的2.4倍,乙二醇和其他二醇的质量配比是95份:5份。

[0020] 实施例在获得聚酯粘结层的共聚产物后,加入质量配比为1:1的苯酚/四氯乙烷混合溶剂并用乌氏粘度计测试,测试得到特性粘数为0.63~0.68dL/g,并且聚酯内膜层熔点温度为225~228℃。可见其聚酯粘结层的性能优良。

[0021] 所述的聚酯内膜层和聚酯粘结层的制备均以下步骤:在氮气保护下,特定比例的对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯与乙二醇或者二醇混合物在二水合醋酸锌的催化下进行酯交换反应,再在醋酸锑的催化下发生缩聚反应,确保缩聚反应完全,反应后将产物冷却挤出并切片得到聚酯层的切片。

[0022] 本发明用间苯二甲酸共聚改性的方法,使聚酯分子链排列规整度降低,从而降低了聚酯的结晶度,提高聚酯薄膜的延展性和与镀铬铁的粘合性。

[0023] 本发明主要针对聚酯内膜层和聚酯粘结层进行改进,使得的膜不需要额外粘合涂层便可覆膜于铁上,具有无毒环保,并且具有粘合力强、耐溶剂、耐酒精、延展性好等多方面的优势技术效果。

[0024] 二、一种可印刷型覆铁膜的制备方法,其特征在于包含以下步骤:

[0025] 1) 分别制备聚酯内膜层和聚酯粘结层的切片,并对切片进行掺杂二氧化硅分别制备聚酯内膜层母切片和聚酯粘结层母切片,二氧化硅的质量分别为聚酯内膜层质量和聚酯粘结层质量的百分之二;

[0026] 2) 在两台双螺杆挤出机的两个加料口分别添加97.5份聚酯内膜层切片和2.5份聚酯内膜层母切片,97.5份聚酯粘结层切片和2.5份聚酯粘结层母切片,通过共挤出方式得到双层聚酯薄膜;

[0027] 3) 将双层聚酯薄膜进行铸片,铸片后进行纵向拉伸;

[0028] 纵向拉伸的工艺条件为纵向拉伸温度为75~78℃,拉伸比例为3~3.5。

[0029] 4) 制备涂布液,用在线涂布的方式在纵向拉伸后的双层聚酯薄膜上进行涂布,涂布的厚度为3~6μm,涂布后烘干形成印刷层,烘干温度为80~90℃,烘干后涂层厚度0.4~0.9μm,得到复合薄膜;

[0030] 所述的涂布液采用D棒和喷液模头配合进行涂布。

[0031] 5) 将复合薄膜经横向拉伸得到可印刷型覆铁膜。

[0032] 横向拉伸的工艺条件为:横向拉伸温度为95~100℃,拉伸比例为3.5~4;热定型温度为200~210℃下30秒。

[0033] 所述的双螺杆挤出机中,聚酯内膜层的挤出温度设定为260℃,聚酯粘结层的挤出温度设定为255℃。

[0034] 所述的聚酯内膜层的切片采用以下方式制备:在氮气保护下,对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和乙二醇在二水合醋酸锌的催化下进行酯交换反应,于190~200℃下反应3小时,再在醋酸锑的催化下发生缩聚反应于280℃下反应3.5小时,反应后将产物冷却挤出并切片得到聚酯内膜层。

[0035] 所述的聚酯内膜层中,对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯的质量配比是90~95份:5~10份,乙二醇加入质量是对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯质量总和的2.4倍。

[0036] 所述的聚酯粘结层的切片采用以下方式制备:在氮气保护下,对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和二醇混合物在二水合醋酸锌的催化下进行酯交换反应,于180~190℃下反应3小时,再在醋酸锑的催化下发生缩聚反应于280℃下反应3.5小时,确保缩聚反应完全,反应后将产物冷却挤出并切片得到聚酯层。

[0037] 所述的聚酯粘结层中,对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯的质量配比是88~89份:12~11份,二醇混合物加入质量是对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯质量总和的2.4倍,乙二醇和其他二醇的质量配比是95份:5份。

[0038] 所述的涂布液是由质量分数10%的聚氨酯固体、质量分数0.1%的环氧树脂、质量分数0.5%的γ-氨丙基三乙氧基硅烷、质量分数1%的邻苯二甲酸二甲酯、质量分数0.1%的聚二甲基硅氧烷、质量分数1%的改性水滑石、质量分数3%的异丙醇和质量分数84.3%的水制备而成。

[0039] 本发明的有益效果是:

[0040] 现有传统的覆铁膜覆于铁上后都需要涂覆额外的涂层进行粘结,如果有涂层就多一道工序并且会造成污染,而本发明克服上述问题,无毒环保。

[0041] 本发明的覆铁膜表面可印刷UV油墨,涂层材料与油墨粘合力强,具有耐溶剂、耐酒精的特点。

[0042] 本发明的聚酯层延展性好,柔软性好,与镀铬铁粘合性能强,无需胶黏剂即可在高温高压下直接与冷轧镀铬铁板覆膜使用。

附图说明

[0043] 图1是本发明可印刷型覆铁膜的结构示意图。

[0044] 图中1为印刷层,2为聚酯内膜层,3为聚酯粘结层。

具体实施方式

[0045] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步说明。

[0046] 本发明的实施例如下:

[0047] 实施例1

[0048] 1) 制备聚酯内膜层的切片;

[0049] 在氮气保护下,对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和乙二醇在二水合醋酸锌的催化下进行酯交换反应,于190℃下反应3小时,再在醋酸锑的催化下发生缩聚反应于280℃下反应3.5小时,反应后将产物冷却挤出并切片得到聚酯内膜层的切片。

[0050] 对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯的质量配比是95份:5份,乙二醇加入质量是对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯质量总和的2.4倍。

[0051] 在冷却挤出切片前,加入苯酚/四氯乙烷(质量分数50/50)混合溶剂用乌氏粘度计测试,特性粘数为0.70dL/g,熔点为240℃。

[0052] 2) 制备聚酯粘结层的切片;

[0053] 聚酯粘结层的切片采用以下方式制备:在氮气保护下,对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和二醇混合物在二水合醋酸锌的催化下进行酯交换反应,于180℃下反应3小时,再在醋酸锑的催化下发生缩聚反应于280℃下反应3.5小时,确保缩聚反应完全,反应后将产物冷却挤出并切片得到聚酯层的切片。

[0054] 对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯的质量配比是88份:12份,二醇混合物加入质量是对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯质量总和的2.4倍,乙二醇和丁二醇的质量配比是95份:5份。

[0055] 在冷却挤出切片前,加入苯酚/四氯乙烷(质量分数50/50)混合溶剂并用乌氏粘度计测试,特性粘数为0.63dL/g,熔点225℃。

[0056] 3) 对切片进行掺杂二氧化硅分别制备聚酯内膜层母切片和聚酯粘结层母切片,二氧化硅的质量均为聚酯内膜层质量和聚酯粘结层质量的百分之二。在一台双螺杆挤出机的两个加料口分别添加97.5份聚酯内膜层切片和2.5份聚酯内膜层母切片,在一台双螺杆挤出机的两个加料口分别添加97.5份聚酯粘结层切片和2.5份聚酯粘结层母切片,通过共挤出方式得到双层聚酯薄膜;

[0057] 聚酯内膜层的挤出温度设定为260℃,聚酯粘结层的挤出温度设定为255℃。

[0058] 4) 将双层聚酯薄膜进行铸片,铸片后进行纵向拉伸;

[0059] 纵向拉伸的工艺条件为纵向拉伸温度为78℃,拉伸比例为3。

[0060] 5) 制备涂布液

[0061] 涂布液是由质量分数10%的聚氨酯固体、质量分数0.1%的环氧树脂、质量分数0.5%的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、质量分数1%的邻苯二甲酸二甲酯质量分数0.1%的聚二甲基硅氧烷质量分数1%的改性水滑石质量分数3%的异丙醇和质量分数84.3%的水构成。

[0062] 6) 用在线涂布的方式在纵向拉伸后的双层聚酯薄膜上进行涂布,涂布的厚度为3 μ m,涂布后烘干形成印刷层1,烘干温度为80~90℃,烘干后涂层厚度0.4 μ m,得到复合薄膜;

[0063] 7) 将复合薄膜经横向拉伸得到可印刷型覆铁膜。所得的覆铁膜印刷层厚度0.1 μ m,聚酯内膜层2厚度10 μ m,聚酯粘结层3厚度10 μ m。

[0064] 横向拉伸的工艺条件为:横向拉伸温度为100℃,拉伸比例为4;热定型温度为200℃下30秒。

[0065] 实施例2

[0066] 1) 制备聚酯内膜层的切片;

[0067] 在氮气保护下,对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和乙二醇在二水合醋酸锌的催化下进行酯交换反应,于195℃下反应3小时,再在醋酸锑的催化下发生缩聚反应于280℃下反应3.5小时,反应后将产物冷却挤出并切片得到聚酯内膜层的切片。

[0068] 对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯的质量配比是90份:10份,乙二醇加入质量是对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯质量总和的2.4倍。

[0069] 在冷却挤出切片前,加入苯酚/四氯乙烷(质量分数50/50)混合溶剂用乌氏粘度计测试,特性粘数为0.63dL/g,熔点为230℃。

[0070] 2) 制备聚酯粘结层的切片;

[0071] 聚酯粘结层的切片采用以下方式制备:在氮气保护下,对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和二醇混合物在二水合醋酸锌的催化下进行酯交换反应,于185℃下反应3小时,再在醋酸锑的催化下发生缩聚反应于280℃下反应3.5小时,确保缩聚反应完全,反应后将产物冷却挤出并切片得到聚酯层的切片。

[0072] 对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯的质量配比是88份:12份,二醇混合物加入质量是对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯质量总和的2.4倍,乙二醇和环己二醇的质量配比是95份:5份。

[0073] 在冷却挤出切片前,加入苯酚/四氯乙烷(质量分数50/50)混合溶剂并用乌氏粘度计测试,特性粘数为0.64dL/g,熔点226℃。

[0074] 3) 对切片进行掺杂二氧化硅分别制备聚酯内膜层母切片和聚酯粘结层母切片,二氧化硅的质量均为聚酯内膜层质量和聚酯粘结层质量的百分之二。在一台双螺杆挤出机的两个加料口分别添加97.5份聚酯内膜层切片和2.5份聚酯内膜层母切片,在一台双螺杆挤出机的两个加料口分别添加97.5份聚酯粘结层切片和2.5份聚酯粘结层母切片,通过共挤出方式得到双层聚酯薄膜;

[0075] 聚酯内膜层的挤出温度设定为260℃,聚酯粘结层的挤出温度设定为255℃。

[0076] 4) 将双层聚酯薄膜进行铸片,铸片后进行纵向拉伸;

[0077] 纵向拉伸的工艺条件为纵向拉伸温度为75℃,拉伸比例为3.5。

[0078] 5) 制备涂布液

[0079] 涂布液是由质量分数10%的聚氨酯固体、质量分数0.1%的环氧树脂、质量分数0.5%的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、质量分数1%的邻苯二甲酸二甲酯质量分数0.1%的聚二甲基硅氧烷质量分数1%的改性水滑石质量分数3%的异丙醇和质量分数84.3%的水构成。

[0080] 6) 用在线涂布的方式在纵向拉伸后的双层聚酯薄膜上进行涂布,涂布的厚度为6 μ m,涂布后烘干形成印刷层1,烘干温度为80~90℃,烘干后涂层厚度0.9 μ m,得到复合薄膜;

[0081] 7) 将复合薄膜经横向拉伸得到可印刷型覆铁膜。所得的覆铁膜印刷层厚度 $0.2\mu\text{m}$, 聚酯内膜层2厚度 $15\mu\text{m}$, 聚酯粘结层3厚度 $15\mu\text{m}$ 。

[0082] 横向拉伸的工艺条件为: 横向拉伸温度为 95°C , 拉伸比例为3.5; 热定型温度为 200°C 下30秒。

[0083] 实施例3

[0084] 1) 制备聚酯内膜层的切片;

[0085] 在氮气保护下, 对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和乙二醇在二水合醋酸锌的催化下进行酯交换反应, 于 195°C 下反应3小时, 再在醋酸锑的催化下发生缩聚反应于 280°C 下反应3.5小时, 反应后将产物冷却挤出并切片得到聚酯内膜层的切片。

[0086] 对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯的质量配比是94份:6份, 乙二醇加入质量是对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯质量总和的2.4倍。

[0087] 在冷却挤出切片前, 加入苯酚/四氯乙烷(质量分数50/50)混合溶剂用乌氏粘度计测试, 特性粘数为 0.67dL/g , 熔点为 238°C 。

[0088] 2) 制备聚酯粘结层的切片;

[0089] 聚酯粘结层的切片采用以下方式制备: 在氮气保护下, 对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和二醇混合物在二水合醋酸锌的催化下进行酯交换反应, 于 185°C 下反应3小时, 再在醋酸锑的催化下发生缩聚反应于 280°C 下反应3.5小时, 确保缩聚反应完全, 反应后将产物冷却挤出并切片得到聚酯层的切片。

[0090] 对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯的质量配比是89份:11份, 二醇混合物加入质量是对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯质量总和的2.4倍, 乙二醇和环己二醇的质量配比是95份:5份。

[0091] 在冷却挤出切片前, 加入苯酚/四氯乙烷(质量分数50/50)混合溶剂并用乌氏粘度计测试, 特性粘数为 0.66dL/g , 熔点 227°C 。

[0092] 3) 对切片进行掺杂二氧化硅分别制备聚酯内膜层母切片和聚酯粘结层母切片, 二氧化硅的质量均为聚酯内膜层质量和聚酯粘结层质量的百分之二。在一台双螺杆挤出机的两个加料口分别添加97.5份聚酯内膜层切片和2.5份聚酯内膜层母切片, 在一台双螺杆挤出机的两个加料口分别添加97.5份聚酯粘结层切片和2.5份聚酯粘结层母切片, 通过共挤出方式得到双层聚酯薄膜;

[0093] 聚酯内膜层的挤出温度设定为 260°C , 聚酯粘结层的挤出温度设定为 255°C 。

[0094] 4) 将双层聚酯薄膜进行铸片, 铸片后进行纵向拉伸;

[0095] 纵向拉伸的工艺条件为纵向拉伸温度为 76°C , 拉伸比例为3.2。

[0096] 5) 制备涂布液

[0097] 涂布液是由质量分数10%的聚氨酯固体、质量分数0.1%的环氧树脂、质量分数0.5%的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、质量分数1%的邻苯二甲酸二甲酯质量分数0.1%的聚二甲基硅氧烷质量分数1%的改性水滑石质量分数3%的异丙醇和质量分数84.3%的水构成。

[0098] 6) 用在线涂布的方式在纵向拉伸后的双层聚酯薄膜上进行涂布, 涂布的厚度为 $4\mu\text{m}$, 涂布后烘干形成印刷层1, 烘干温度为 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$, 烘干后涂层厚度 $0.6\mu\text{m}$, 得到复合薄膜;

[0099] 7) 将复合薄膜经横向拉伸得到可印刷型覆铁膜。所得的覆铁膜印刷层厚度 $0.1\mu\text{m}$, 聚酯内膜层2厚度 $13\mu\text{m}$, 聚酯粘结层3厚度 $12\mu\text{m}$ 。

[0100] 横向拉伸的工艺条件为:横向拉伸温度为100℃,拉伸比例为3.8;热定型温度为210℃下30秒。

[0101] 实施例4

[0102] 1) 制备聚酯内膜层的切片;

[0103] 在氮气保护下,对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和乙二醇在二水合醋酸锌的催化下进行酯交换反应,于200℃下反应3小时,再在醋酸锑的催化下发生缩聚反应于280℃下反应3.5小时,反应后将产物冷却挤出并切片得到聚酯内膜层的切片。

[0104] 对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯的质量配比是93份:7份,乙二醇加入质量是对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯质量总和的2.4倍。

[0105] 在冷却挤出切片前,加入苯酚/四氯乙烷(质量分数50/50)混合溶剂用乌氏粘度计测试,特性粘数为0.63dL/g,熔点为235℃。

[0106] 2) 制备聚酯粘结层的切片;

[0107] 聚酯粘结层的切片采用以下方式制备:在氮气保护下,对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯和二醇混合物在二水合醋酸锌的催化下进行酯交换反应,于190℃下反应3小时,再在醋酸锑的催化下发生缩聚反应于280℃下反应3.5小时,确保缩聚反应完全,反应后将产物冷却挤出并切片得到聚酯层的切片。

[0108] 对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯的质量配比是89份:11份,二醇混合物加入质量是对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯质量总和的2.4倍,乙二醇和新戊二醇的质量配比是95份:5份。

[0109] 在冷却挤出切片前,加入苯酚/四氯乙烷(质量分数50/50)混合溶剂并用乌氏粘度计测试,特性粘数为0.68dL/g,熔点228℃。

[0110] 3) 对切片进行掺杂二氧化硅分别制备聚酯内膜层母切片和聚酯粘结层母切片,二氧化硅的质量均为聚酯内膜层质量和聚酯粘结层质量的百分之二。在一台双螺杆挤出机的两个加料口分别添加97.5份聚酯内膜层切片和2.5份聚酯内膜层母切片,在一台双螺杆挤出机的两个加料口分别添加97.5份聚酯粘结层切片和2.5份聚酯粘结层母切片,通过共挤出方式得到双层聚酯薄膜;

[0111] 聚酯内膜层的挤出温度设定为260℃,聚酯粘结层的挤出温度设定为255℃。

[0112] 4) 将双层聚酯薄膜进行铸片,铸片后进行纵向拉伸;

[0113] 纵向拉伸的工艺条件为纵向拉伸温度为78℃,拉伸比例为3。

[0114] 5) 制备涂布液

[0115] 涂布液是由质量分数10%的聚氨酯固体、质量分数0.1%的环氧树脂、质量分数0.5%的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、质量分数1%的邻苯二甲酸二甲酯质量分数0.1%的聚二甲基硅氧烷质量分数1%的改性水滑石质量分数3%的异丙醇和质量分数84.3%的水构成。

[0116] 6) 用在线涂布的方式在纵向拉伸后的双层聚酯薄膜上进行涂布,涂布的厚度为5 μ m,涂布后烘干形成印刷层1,烘干温度为80~90℃,烘干后涂层厚度0.8 μ m,得到复合薄膜;

[0117] 7) 将复合薄膜经横向拉伸得到可印刷型覆铁膜。所得的覆铁膜印刷层厚度0.2 μ m,聚酯内膜层2厚度15 μ m,聚酯粘结层3厚度10 μ m。

[0118] 横向拉伸的工艺条件为:横向拉伸温度为100℃,拉伸比例为4;热定型温度为205℃下30秒。

[0119] 根据实施例1-4的方法所制得的覆铁膜的物理性能测试结果如下表：

[0120] 表1

[0121]

项目		测试方法	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
厚度		GB/T 6672	μm	20.1	30.3	25.0	25.1
透光率		GB/T 2410	%	89.1	90.5	89.6	90.2
雾度			%	0.5	0.4	0.6	0.5
拉伸强度	MD	GB/T 1040	Mpa	195.2	186.5	192.1	190.6
	TD		Mpa	190.3	189.2	182.6	185.4
断裂伸长率	MD		%	155.5	165.5	158.4	160.5
	TD		%	140.2	150.2	145.3	144.6
热收缩率 150℃、30min	MD	GB/T 13542.2	%	1.32	1.54	1.38	1.44
	TD		%	0.51	0.62	0.56	0.59

[0122] 由上述表1可见，拉伸强度和断裂伸长率均参数较高，说明了本发明的聚酯层延展性能优异。

[0123] 将实施例1-4样品进行耐酒精性能测试，薄膜印刷UV油墨后，500g砝码包上99.7%酒精的无尘布，在距离6cm，以50次/分钟速度来回摩试印刷部位。1-4样品在80次以上油墨不掉，说明本发明的膜材料与油墨粘合力强。

[0124] 将实施例1-4样品与0.176mm厚镀铬铁进行覆膜，覆膜温度为235℃，覆膜压力为8000N/m。覆膜后按照ASTM B 533-85标准测试剥离性能，实施例1-4样品薄膜剥离不下来，可见本发明的粘接性好。

[0125] 从以上数据可以看到，按上述方法制备，本发明能够通过对聚酯薄膜表面涂层成分改良赋予覆铁膜良好的可印刷性，并通过共聚改性的方式改善了PET聚酯的柔韧性，提高了聚酯薄膜内层与镀铬铁表面的粘合性能，综合性能均较好，延展性、耐酒精性以及剥离性能都在合适的指标范围内，其技术效果显著突出。

[0126] 以上所述仅为本发明的实施例，并非因此限制本发明的专利范围，凡是利用本发明说明书内容所作的等效变换，均同理包括在本发明的专利保护范围内。

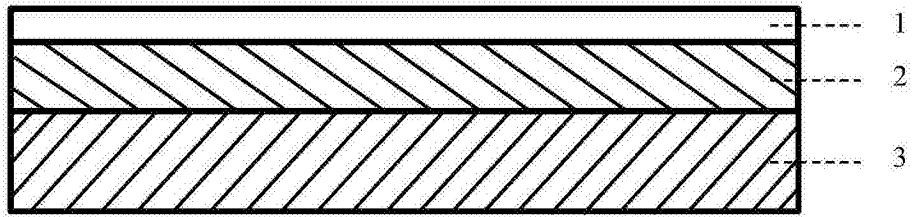


图1