

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權美國 2001年02月14日 09/783, 356 ☒有 ☐無 主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

技術領域

本發明係關於膜與纖維，及可作為塑化聚氯乙烯(PVC)之取代物之材料。

發明背景

塑化PVC膜及膠帶習知地用於廣泛種類之應用，包括圖形膜、反光片、及汽車塗罩。PVC具有許多造成其在此應用中變成首選材料之優點。例如，塑化PVC膜易於應用於許多不規則表面。因此，可將PVC為主圖形膜或反光片稍微加熱至高於室溫且在鉚釘上拉伸，成為如存在於可應用此圖形膜或反光片之基質上所存在之小凹痕。已發現許多已嘗試作為PVC之取代物之材料在拉伸時進行凹縮或其他非貼近變形，因此使此材料不適合其中在拉伸時不均勻變形為不可接受的之應用。

塑化劑一般用於PVC以使膜較為撓性且較可拉伸。然而，塑化劑可移至黏附PVC膜之基質中，在而在移除時留下殘渣或"鬼影"。在某些情形，鬼影無法以溶劑擦拭去除。因此，在汽車塗罩膠帶使用PVC膜作為膠帶襯墊時，汽車外觀受到不利地影響。此外，PVC塑化劑可退化相鄰黏著層之性能，降低膠帶對汽車或圖形對基質之黏附性。PVC塑化劑亦可移入因此退化反光片之性能。

此外，特別是在歐洲及日本市場逐漸有關於掩埋或焚燒之環境影響顧慮。PVC僅具有有限之再循環用途。

已由順聯(結晶)聚丙烯與烴樹脂製造許多種硬、相當高模數包裝膜(例如，用於糖果包裝之捲膜)，包括美國專利

五、發明說明(2)

3, 278, 646 ; 3, 361, 849 ; 3, 666, 836 ; 4, 032, 493 ; 4, 289, 831 ; 4, 394, 235 ; 5, 091, 237 ; 5, 128, 183 ; 5, 212, 009 ; 5, 213, 744 ; 5, 246, 659 ; 5, 290, 635 ; 5, 451, 455 ; 5, 543, 223 ; 5, 560, 948 ; 5, 777, 055 ; 及歐洲專利說明 EP 0 681 914 B1 所述之膜。美國專利 5, 085, 943 亦敘述一種由聚丙烯與煙樹脂製造之捲膜，此膜據稱具有增加之硬度。PCT 國際申請案 W0 98/38041、W0 99/2331 及 W0 99/51432 敘述具有一個含順聚丙烯及各種調節劑(包括非規聚丙烯)之核心層之多層膜。歐洲專利說明書 EP 0 763 422 A1 有關各種內層含低模數聚丙烯之多層膜，而且有關但未例示含低模數聚丙烯與煙樹脂之摻合物之膜層。

由順聯聚丙烯與煙樹脂製成之纖維敘述於，例如，美國專利 4, 115, 620 與 5, 171, 628，及歐洲專利申請案 0 399 792 A3。

熱熔黏著劑、密封劑及特別是含非規(非晶)聚丙烯與各種煙樹脂之其他組合物敘述於許多參考資料，包括美國專利 3, 341, 626 ; 3, 983, 206 ; 4, 048, 376 ; 4, 081, 415 ; 及 4, 279, 659。美國專利 4, 999, 231 敘述用於毛毯背墊之鑄熱熔黏著膜，其中膜特別地含非規聚丙烯、煙樹脂及碳酸鈣纖維。美國專利 4, 692, 370 敘述一種特別地由非規聚丙烯與聚萜樹脂製成之熱熔材料之吹製束製成之纖維質塗層。美國專利 5, 047, 462 ; 5, 248, 719 及 5, 472, 764 敘述塗覆組合物，其含各種非規共聚物及煙樹脂。歐洲專利申請案 0 557 593 A2 敘述特別地含煙樹脂與蠟之包裝膜。其提及非規聚丙烯

五、發明說明 (3)

為一種可能之蠟。

PVC替代膜敘述於，例如，美國專5,112,674；5,132,074及5,460,861。

發明概要

本發明在一個態樣中提供一種包含聚烯烴與烴樹脂之摻合物，其中聚烯烴為半結晶且具有適當之結晶度與分子量，或烯烴為非晶且具有夠高之分子量，及足夠之烴樹脂存在於摻合物中，使得由摻合物製成之膜為實質上似乙烯基且非彈性。在其他具體實施例中，由此摻合物製造之膜亦為柔順的、可垂吊或可對手對應地變形。

在另一個態樣中，本發明提供由上述摻合物製成之膜及纖維。

在另一個態樣中，本發明提供包含一個上述摻合物核心及一或更多個由不同材料製成之額外層之多層膜及纖維。

在另一個態樣中，本發明提供一種包含烴樹脂與半結晶或非晶聚烯烴或其混合物之摻合物之似乙烯基非性膜。在較佳具體實施例中，聚烯烴包含乙烯或丙烯共聚物、混合膠黏性聚丙烯、或其摻合物。

本發明亦提供一種製造似塑化PVC膜之方法，其包含摻合、擠壓及視情況地將包含聚烯烴與烴樹脂之混合物定向，其中聚烯烴為半結晶且具有適當之結晶度與分子量，或聚烯烴為非晶且具有夠高之分子量，及其中足夠之烴樹脂存在於摻合物中，使得由混合物製造之膜為實質上似乙烯基且非彈性。在其他具體實施例中，膜亦為柔順的、可垂吊

五、發明說明(4)

或可對手對應地變形。在其他具體實施例中，將膜充分地定向，使得膜具有小於約1.1之變形指數(如以下所定義)。

本發明提供具有似乙烯基特點與行為之膜。本發明之摻合物及方法適合在室溫(20℃)及高溫提供特定之所需物理性質，而且可提供現存塑化PVC膜與纖維之可加工取代物。在目前之原料價格，本發明使原料成本比使用許多PVCs降低。

圖式之簡要說明

圖1為描述各種聚烯烴與樹脂之摻合物之 $\tan \delta$ 相對溫度之圖形。

圖1a為描述三種塑化PVC樹脂之 $\tan \delta$ 相對溫度之圖形。

圖2為描述許多種聚烯烴與烴樹脂之摻合物之儲存模數相對溫度之圖形。

圖2a為描述三種塑化PVC樹脂之儲存模數相對溫度之圖形。

圖3為描述許多種聚烯烴與烴樹脂之摻合物如鑄膜或在各雙軸定向比例之張力模數圖形。

圖4為描述許多種聚烯烴與烴樹脂之摻合物如鑄膜或在各雙軸定向比例之變形指數之圖形。

圖4a為描述含50:50聚烯烴與烴樹脂之摻合物之膜如鑄膜或在各雙軸定向比例之應力-應變曲線之圖形。

圖5為描述許多種聚烯烴與烴樹脂之摻合物如鑄膜或在各雙軸定向比例之殘留應力之圖形。

圖6為描述許多種聚烯烴與烴樹脂之摻合物如鑄膜或在

五、發明說明(5)

各雙軸定向比例之應變回復之圖形。

圖7為描述許多種由聚烯烴與烴樹脂之摻合物製成之吹製膜之張力模數之圖形，其在機械及橫向方向測量。

圖8為描述許多種由聚烯烴與烴樹脂之摻合物製成之吹製膜之變形指數之圖形，其在機械及橫向方向測量。

圖9為描述許多種由聚烯烴與烴樹脂之摻合物製成之吹製膜之殘留應加之圖形，其在機械及橫向方向測量。

圖10為描述許多種由聚烯烴與烴樹脂之摻合物製成之吹製膜之應變回復之形，其在機械及橫向方向測量。

圖11為描述聚烯烴與烴樹脂之摻合物及塑化PVC之 $\tan \delta$ 相對溫度及儲存模數相對溫度之圖形。

圖12為描述含安定劑之聚烯烴與烴樹脂之摻合物在耐候後之 60° 光澤變化之圖形。

圖13為描述含安定劑之聚烯烴與烴樹脂之摻合物在耐候後之顏色變化之圖形。

圖14為描述各種聚烯烴與烴樹脂之摻合物之 $\tan \delta$ 相對溫度之圖形。

詳細說明

已觀察到某些本發明摻合物之測量物理性質在製備摻合物後馬上變化。因此偏好藉由形成摻合物，將其處理成為膜，然後在實行物理性質測量之前等待至少7至10日(更佳為至少約1000小時)再測量此性質。通常希望形成摻合物然後立即將摻合物處理成為如膜或纖維之最終形狀。然而，因為某些本發明摻合物之物理性質之變化本性，在某些情

五、發明說明(6)

形望形成摻合物，等待適當之時間使摻合物之物理性質達到所需狀態，及將摻合物處理成為最終形狀。

關於本發明使用之名詞"似乙烯基"及"非彈性"指具有約0.05至0.1毫米之厚度，如上所述老化7至10日之膜樣品之特徵。這些特徵可在室溫以手評估。例如，藉由將膜樣品置於拇指與食指間且彎曲或感覺膜樣品，以偵測其是否近似厚度類似之塑化PVC膜樣品，而評估膜樣品以決定其是否為實質上"似乙烯基"。藉由在膜樣品上製造2個分隔之基準標記，將膜樣品伸長直到基準標記間之長度為2倍(或換言之，直到樣品已伸長100%)，使伸長樣品無束縛地鬆弛(例如，在平台面)，及在5分鐘後測量基準標記間之長度，而評估膜樣品以決定其是否為"非彈性"。對於非彈性膜樣品，5分鐘後基準標記間之長度為原始長度之至少150%。對於某些本發明之摻合物或方法，膜樣品進行進一步鬆弛且24小時後基準標記間之長度小於原始長度之至少150%。然而，此進一步鬆弛並非必要，而且對於本發明之較佳次類摻合物及方法，24小時後基準標記間之長度保持原始長度之至少150%。

某些本發明之具體實施例提供亦為柔順的、可垂吊或可對應地變形，或任合這些特徵之組合之膜。這些名詞用以指稱如上所述老化至少7至10日具有約0.05至0.1毫米厚度之膜樣品特徵。這些特徵亦可在室溫以手評估。可藉由握持10公分平方之拉緊膜樣品片，及嘗試以拇指推壓膜樣品而不將膜樣品弄破，以決定膜是否可產生至少2公分深，實

五、發明說明 (7)

質上順從拇指之凹痕，及恰在移除拇指後是否保持至少1公分深凹痕，而評估膜樣品以決定其是否為實質上"柔順的"。可藉由將5毫米寬及10公分長之膜樣品片懸吊在水平伸出之食指上，以偵測膜樣品末端是否垂直地懸吊，而評估膜樣品以決定其是否為實質上"可垂吊"。可藉由抓住1公分寬及10公分長之膜樣品片末端且將膜樣品末端拉開約5公分以決定膜樣品是否變形而不發生變形局部化之可見頸狀或冷拉區，而評估膜樣品以決定其是否為實質上"可對應地變形"。對應變形在F. Rodriguez之Principles of Polymer Systems，第199頁(McGraw Hill, 1970)進一步解釋如下："在拉伸全部橡膠片時，以如全部片之相同比例將片段末端移至新位置"。

如果需要，上述特徵亦可使用具有其他厚度之膜樣品評估。熟悉此技藝者應了解，如果具有大於0.1毫米厚度之膜樣品具有一或更多種以上特徵，則具有約0.1毫米厚度之膜亦易於如此。熟悉此技藝者亦應了解，本發明之膜之所需厚度視意圖之應用而不同，及可使用具有各種厚度之膜，包括厚度小於0.05毫米或大於0.1毫米之膜。

各種聚烯烴可用於本發明。較佳為，聚烯烴為具有至少2個碳原子之單體之聚合物或單體之共聚物。用於本發明之聚烯烴可包括在其全部鏈長超過一型之結構。例如，聚烯烴可包括立體規則順聯或間規結構，及非晶、無規結構，或其組合。如Hawley's Condensed Chemical Dictionary(第12版)所定義，"順聯"聚合物為其結構使得並非主幹一部份

五、發明說明(8)

之原子基均位於主鏈原子之上或之下，在後者全在單一平面時。如Hawley's Condensed Chemical Dictionary(第12版)所定義，"間規"聚合物為其結構使得並非主幹一部份之原子基位以某種對稱且重複之方式位於主鏈原子之上及之下，在後者全在單一平面時。如Hawley's Condensed Chemical Dictionary(第12版)所定義，"非規"聚合物為其結構使得原子基隨機地配置於主鏈原子之上或之下，在後者全在單一平面時。一般了解實質上非規聚合物為非晶性，而且缺乏已界定之結晶熔點。

高立體規則順聯或規或高非規聚烯烴均不希望用於本發明。使用過度立體規則(高結晶)聚烯烴使含此聚烯烴之膜或纖維過度地硬及非撓性，因此減損所需之似乙烯基行為。除非聚合物之分子量夠高，使用過度非晶聚烯烴使含此聚烯烴之膜或纖維太過軟弱。因此聚烯烴應充分地半結晶且具有適當之分子量，或聚烯烴應為非晶性且應具有充分高之分子量，使得由聚烯烴及烴樹脂製造之膜為如上所述之實質上似乙烯基及非彈性。所需之結晶度(在半結晶材料之情形)及分子量(在半結晶或非晶材料之情形)部份地視所使用聚烯烴與烴樹脂之相對量及型式而定。其亦視是否使用定向而定，因為如以下所更詳細地討論，對於某些摻合物，使用定向造成將脆摻合物處理成為實質上似乙烯基及非彈性膜或纖維。

用於本發明之聚烯烴包括聚乙烯或丙烯，如乙烯或丙烯共聚物、混合膠黏性聚丙烯、乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丙

五、發明說明(⁹)

烯/1-丁烯三聚物、乙烯/丁烯共聚物(例如, 乙烯/1-丁烯共聚物)、丙烯/丁烯共聚物(例如, 丙烯/1-丁烯共聚物)、乙烯/己烯共聚物、乙烯/辛烯共聚物、乙烯/丙烯酸甲酯及乙烯/苯乙烯共聚物。較佳聚烯烴包括已知為"撓性聚烯烴"("FPO")或"熱塑性聚烯烴"("TPO"合金者, 如REXFLEX™ FPO 100、200與300系列聚丙烯, 及REXFLEX™ WL203聚丙烯(前者得自Huntsman公司); 得自Basell Polyolefins之ADFLEX™熱塑性聚烯烴與聚丁烯1710A; 得自Dow Chemical公司之ATTANE™、AFFINITY™與INDEX™乙烯共聚物; 得自Eastman Chemical Products之EASTOFLEX™非規聚丙烯或聚丙烯/乙烯共聚物; 得自DuPont Dow Elastomers之ENGAGE™聚烯烴; 得自Exxon Chemical Products之EXACT™乙烯共聚物, 如D201至9018系列共聚物; 得自Fina Oil and Chemical公司之"EOD"系列間規聚丙烯, 如EOD 9628、"Type 4280"經修改聚丙烯與Z9470丙烯/乙烯共聚物; 得自Creanova公司(Degussa-Huls公司之子公司)之VESTOPLAST™乙烯/丙烯/丁烯共聚物; 及其摻合物。

各種烴樹脂可用於本發明。適合之烴樹脂具有脂族、芳族、或混合脂族與芳族結構。通常烴樹脂含某些程度之不飽和。然而, 烴樹脂可完全地或部份地氫化以改變烴樹脂之不飽和程度及其他性質, 如其Tg或其熱氧化安定性。亦可改變聚合條件或其他方法參數以改變樹脂性質, 如顏色、分子量、融化黏度等。適合之烴樹脂包括芳族烴樹脂之PICCO™、PICCODIENE™與PICCOVAR™系列(例如, PICCO 1104

五、發明說明 (10)

、2100、5120、5140、6085、與6100；PICCODIENE 2215；及PICCOVAR AP10與AP25)；脂族烴樹脂之PICCOTAC™與PICCOPALE™系列(例如，PICCOTAC 95與115；及PICCOPALE 100)；液態脂族烴樹脂之ADTAC™系列(例如，ADTACLV)；混合芳族與脂族烴樹脂之HERCOTAC™、MBG™與PICCOLYTE™系列(例如，HERCOTAC AD1115、AD4100、1148、與1149；MBG223；及PICCOYTE HM90、HM106與C135)；部份地或完全氫化烴樹脂之REGALITE™、REGALREZ™與"DCPD"(二環戊二烯)系列(例如，REGALITE V1100、V1120、V3100、V3120、R1090、R1100、R1125、R5100、R7100S、T1090、T1105、T1125、與T1140；及REGALREZ 1018、1085、1094、1126、1128、1139、3102、與6108)；苯乙烯或甲基苯乙烯"純單體"烴樹脂之HERCOLITE™、KRISTALEX™、POCCOTEX™、PICCOLASTIC™、與ENDEX™系列(例如，KRISTALEX 1120、3070、3085、3100、3115、與5140；PICCOTEX 75、LC、100、與120；PICCOLASTIC A5、A75與D125；ENDEX 155與 160；HERCOLITE 240與290，及蒔樹脂之PICCOLYTE™系列，其均商業得自Hercules, INC.；得自Arakawa Chemical之ARKON™烴樹脂；得自Arizona Chemical公司之烴樹脂；得自Exxon Chemical公司之ESCOREZ™烴樹脂；得自Ferguson & Menzies之烴樹脂；得自Goodyear Chemical之WINGTACK™烴樹脂；得自Yasuhara Yushi Kogyo之CLEARON™烴樹脂；及其摻合物。

應使用足夠之烴樹脂，使得由此材料製造之膜為如上所述之實質上似乙烯基且非彈性。所需之烴樹脂量部份地視

五、發明說明 (11)

所使用聚烯烴之量與型式及烴樹脂之型式而定。至於一般通則，含至少約10重量%，更佳為至少約20或甚至約30重量%，而且最佳為約40重量%至約60重量%之烴樹脂之摻合物較佳。在較高烴樹脂含量(例如，高於約50重量%)且視所使用材料而定，未定向或僅稍微定向膜可呈現不良(例如，軟弱)之機械性質。然而，已使用充分高定向比例(例如， 3×3 或更大)定向之含此較高烴樹脂含量之膜具有改良之機械性質。名詞"定向比例"指拉伸後膜樣本長度對相同樣本在拉伸前長度之比例。以如" 3×3 "之格式指定之定向比例指其中所示定向比例為通垂直之兩個方向之雙軸定向。

較佳為，聚烯烴與烴樹脂之摻合物為"相容的"。其表示在室溫使用未輔肋肉眼觀看時，摻合物不呈現光澤相分離。在摻合物呈現單Tg或單熔化溫度時，或在使用掃描電子顯微鏡測量，由摻合物製造之膜不含具有大於約100奈米，更佳為不大約20奈米直徑之不連續相區域(聚烯烴結晶以外)時，亦可稱為存在相容性。因此，由摻合物形成之膜樣品較佳為實質上清澈(例如，透明)及實質上無顯著霧狀或其他光澤相分離之證據。然而，摻合物不需為完全相容的。在某些情形，部份地互溶摻合物比完全相容摻合物為佳，因為部份地互溶摻合物可呈現小的第二Tg峰，結果可具有比完全相容摻合物廣泛之使用溫度(例如，增加之低溫撓性)。在某些情形，本身呈現某些不相容證據之部份地互溶聚烯烴混合物，在其摻合一或更多種烴樹脂時，呈現降低之不相容性。

五、發明說明(12)

對於某些應用，本發明之物件形成柔順之膜。可如上所述以手。或藉由將圓形膜片施加在150毫米直徑半球形心軸上而評估柔順性。對於柔順之膜，可在室溫將較佳為至少100毫米直徑，更佳為至少120，而且最佳為至少140毫米直徑之膜樣品施加在心軸上而不弄綳。

對於某些應用，本發明之物件形成可垂吊之膜。可如上所述以手，或藉由測量張力模數而評估垂吊性。張力模數為物件硬度之測量。商業可得塑化PVC材料之張力模數不同，但是對於主要等級之塑化PVC，張力模數通常在室溫範圍為約100至約1000 MPa。張力模數可使用如以下實例2所述之破裂張力試驗評估。用於本發明之聚烯烴與烴樹脂之摻合物希望具有充分低張力模數，使得由摻合物製造之膜行為似塑化PVC。大於充分高定向比例(例如，大於約2X2或3X3定向)，定向趨於增加定向摻合物之張力模數。然而，在比較聚烯烴單獨時，摻合物之張力模數在低溫趨於較硬(模數較高)且在高溫較軟(模數較低)。這些特徵利於製造具有模擬塑化PVC膜之溫度相關行為之張力模數之膜。例如，藉由調整烴樹脂之量及定向比例，本發明之摻合物可用以製造在室溫夠硬之薄圖形膜，使得其易於應用於基質上，而在稍高溫(例如，以加熱鎗將膜加熱)為充分柔順，使得可造成膜對基質之不規則性(例如，卡車側面面板上之鉚釘與波形)之柔順性。這些特徵對圖形及其他膜為非常希望的，而且非常難以使用其他聚合物或聚合物摻合物模擬。此膜之可接受硬度與其張力模數及膜厚度之立方成正比。較佳為

五、發明說明(13)

，在室溫測量時，摻合物具有小於約1400 MPa，更佳為約10 MPa至約700 MPa，而且最佳為約300 MPa至650 MPa之張力模數。

對於某些應用，本發明之物件形成如上所述可對手對應地變形之膜。對應地變形行為特徵為許多方面。例如，可使用力-應變試驗測量物件之降伏行為，如實例2所使用且示於圖4a。通常，降伏點為在進一步施加應變時物件進行明顯塑性變形之應力值。在非對應地變形，降伏點在應力-應變圖中顯現為發生應變增加而無應力增加之第一點。其一般表示應力-應變曲線中恰在樣品開始進行局部不均勻伸長之局部最大值。圖4a之曲線40顯示非對應地變形。點43為曲線40之觀察降伏點。在對應地變形，應力-應變曲線一般不呈現局部最大值，而是呈現在全部變形期間增加之應力。此曲線通常在某些應變程度呈現明顯之變化。反折點一般視為對應地變形材料之降伏點。圖4a之曲線42顯示對應地變形。點46為反折點且視為曲線42之降伏點。

降伏應力為在觀察或視為降伏點之應力。對於非對應地變形，拖拉應力為恰在觀察降伏點後之局部最小值。圖4a中點43之垂直高度顯示曲線40之降伏應力，及點44之垂直高度顯示曲線40之拖拉應力。對於對應地變形，在視為降伏點之後並無應力之局部最小值，因此無拖拉應力。

降伏應變為在觀察或視為降伏點之應變。對於非對應地變形，拖拉應變為觀察降伏點後應力再度等於降伏應力之應變。圖4a中點43之水平程度顯示曲線40之降伏應變，及

五、發明說明 (14)

點45之水平程度顯示曲線40之拖拉應變。對於對應地變形，在視為降伏點之後並無應變之局部最小值，因此無拖拉應變。

"凹縮指數"為拖拉硬變對降伏應變之比例，而且為大於或等於1之數目。對於對應地變形，凹縮指數視為等於1。

"變形指數"為降伏應力對拖拉應力之比例，而且為大於或等於1之數目。對於對應地變形，變形指數視為等於1。

凹縮指數及變形指數均作為變形不均勻之測量。各指數均可用以將材料特徵化。在以下之討論中，將集中在變形指數。在變形指數趨近1時，物件之變形變成較為對應。商業可得塑化PVC材料之變形指數不同，但是對於主要等級之塑化PVC，變形指數在室溫通常為約1.0至約1.1。用於本發明之聚烯烴與烴樹脂之摻合物希望具有充分低之變形指數，使得由摻合物製造之膜呈現對應地變形性。將烴樹脂加入聚烯烴趨於增加摻合物之變形指數，及定向趨於降低定向摻合物之變形指數。這些特徵利於製造具有模擬塑化PVC膜之對應地變形行為之變形指數之膜。對於圖形與反光膜及對於汽車塗罩膠帶，得到對應地變形性質特別困難而且特別困難而且特別重要。例如，在不規則表面上拉伸塗形膜時，印刷圖形不應嚴重地變形，而且應保留圖形之意圖目視外觀。藉由調整烴樹脂之量及定向比例，本發明之摻合物可用以製造對應地變形之膜，同時保留高應力鬆弛與低應變回復之所需黏彈性反應。此行為利於製造具有如塑化PVC所呈現之無效拉伸手性質及永久沽定特徵之膜。這些

五、發明說明(15)

特徵對塗形及其他膜為非常希望的，而且非常難以使用其他之聚合物或聚合物摻合物模擬。較佳為，摻合物具有小於約1.2，更佳為小於約1.1，而且最佳為等於約1.0之變形指數。

對於某些應用，本發明之物件形成呈現“無效拉伸”特徵之膜。無效拉伸表示在將本發明之物件(例如，膜)拉伸通過其降伏點時，其均勻地變形，及在去除力時實質上保留其變形組態且呈現最小之回復。無效拉伸行為亦可以手或使用儀器評估。在使用儀器時，可方便地測量殘留應力及應變回復值而將無效拉伸特徵化。殘留應力及應變回復均為時間及溫度相關材料性質。殘留應力為已拉伸100%(100%應變)且保持在拉伸位置1分鐘之物件保留之應力之測量。應變回復為拉伸物件在應力釋放回復其原始長度之程度之時間及溫度相關測量。商業可得塑化PVC材料之殘留應力及應變回復值不同，但是對於某些主要等級之塑化PVC，殘留應力通常在室溫60秒後範圍為約3至約10 MPa，及應變回復通常在室溫24小時後範圍為約65至約98%。用於本發明之聚烯烴與烴樹脂之摻合物希望具有選擇使由摻合物製造之膜行為似塑化PVC之殘留應力及應變回復值。至於本發明之膜之通則，殘留應力及應變回復值獨立地變化。換言之，造成殘留應力值增加之變化經常(但非始終)造成應變回復值降低。然而，已發現將烴樹脂加入聚烯烴以非線性方式改變100%應變之摻合物之鬆弛行為。在較低烴樹脂加成程度，在定向比例增加時，殘留應力增加。然而

五、發明說明 (16)

，在充分高煙樹脂加成程度及充分高定向比例，殘留應力隨煙樹脂含量增加而降低。應變回復趨於隨煙樹脂加成程度增加而降低。此行為利於製造具有接近地模擬各種塑化PVC膜行為之殘留應力與應變回復之組合之膜。這些特徵對圖形及其他膜為非常希望的，而且非常難以使用其他聚合物或聚合物摻合物模擬。較佳為，摻合物具有在室溫60秒後小於約20 MPa，更佳為小於約15 MPa，而且最佳為小於約5 MPa之殘留應力。較佳為，摻合物具有在室溫24小時後小於約80%，更佳為小於約60%，而且最佳為小於約40%之應變回復。

至於意圖使用之PVC替代物之通則，應選擇聚烯烴、煙樹脂、任何選用加成材料、及摻合物之處理條件，以提供在意圖使用溫度其性質類似或改良所需PVC性質之物件。名詞"意圖使用溫度"指物件在使用時(例如，在應用於基質後)一般暴露之溫度或溫度範圍。在許多情形，意圖使用溫度為室溫。然而，物件可暴露於相當高或低於室溫之意圖使用溫度，例如，在室外將圖形膜、反光片、汽車膠帶、或其他物件應用於基質，或在室外條件接受長期暴露(例如，1年以上)時。熟悉此技藝者應了解，由於廣泛種類之可能意圖用途及使用溫度，所選擇性質之型式及幅度廣泛地不同。例如，本發明之圖形膜在室溫較佳為具有約50至約1400 MPa，更佳為約300至約650 MPa之張力模數；小於約15 MPa，更佳為小於約10 MPa之60秒後殘留應力；24小時後小於約85%，更佳為24小時後小於約75%之應變回復；及小於約

五、發明說明(17)

1.1，更佳為小於約1.05，而且佳為等於約1.0之變形指數。本發明之膠帶襯墊在室溫具有約70 MPa至約415 MPa，更佳為約140 MPa至約345 MPa之張力模數；小於約9 MPa，更佳為小於約5 MPa之殘留應力(以600%/分鐘速率伸長100%且在伸長位置保持60秒後)；24小時後小於約70%，更佳為24小時後小於約50%之應變回復；及小於約1.05，更佳為小於約1.02，而且最佳為等於約1.0之變形指數。本發明之反光片在室溫較佳為具有約10至約1000 MPa，更佳為約15至約100 MPa之張力模數。在使用ASTM D882-95A評估時，本發明之物件在意圖使用溫度較佳為亦具有至少約80%，更佳為至少約200%之伸長破裂。

某些本發明之摻合物具有比型軟PVC膜較佳之不阻礙性質(即，形成本身可捲繞然後解開而不黏附相鄰膜層或纖維之膜或纖維之能力)。如此有助於含本發明摻合物之物件之輥處理(即，使用捲繞之網或以實質上連續基礎製造，而且視情況地解開及重捲成捆)。

如果需要，本發明之膜及纖維可具有多層構造。例如，膜及纖維可具有一個包含聚烯烴與烴樹脂摻合物之核，及一或更多個由不同聚合材料製成之額外(例如，表皮)層。額外層可提供所需之表面、整體或光學性質，如黏附性促進、黏著劑釋放、增加抗阻礙性、或如受墨性、縫製力、清洗力、熔焊力、耐候性、抗刮或抗磨性、抗溶劑性、抗塗鴉性、或光管理(例如，光散射、反射、繞射、偏光、光澤、抗反射、或變色)之性質之改良。使用額外層亦有助於

五、發明說明(18)

降低含摻合物之物件之總成本。額外層可彼此相同或不同。在熔化處理本發明之多層膜時，相鄰層之材料不需為完全化學上或物理上相容或極相符，特別是關於熔化黏度，雖然如果需要則可如此相符。因此，雖然相鄰聚合流中之材料可具有約1:1至約1:2範圍之相對熔化黏度(其黏度比例)，其不需具有如此接近地相符之熔化黏度。此外，相鄰聚合流中之材料可具有至少約1:5，而且可達約1:50之相對熔化黏度。

在製造本發明多層膜之較佳方法中，同時形成膜，在熔化狀態時結合，及冷卻。即，較佳為，層實質上同時熔化處理，而且更佳為，層實質上同時共擠壓。以此方式形成之物件呈現單一構造且具有各種有用之應用。此多層物件具有至少2層之構造，更佳為至少3層。如果需要，多層物件之層亦可個別地形成且在稍後層合在一起，或可將一層形成移動網繼而將層鑄於其上。可以許多種方式形成有色之額外層，例如，藉由將染料加入額外層或藉由將墨水或其他適當之著色劑塗佈於額外層之表面上。層亦可為如保護面層之分離層，或如釋放襯墊之可移除層。

代表性額外層材料包括乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，如得自 E. I. DuPont de Nemours, Inc. 之商標代號ELVAX™；經修改乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，如得自 E. I. DuPont de Nemours, Inc. 之商標代號BYNEL™(例如，具有18重量%乙酸乙烯酯含量之BYNEL 3101經丙烯酸修改乙烯乙酸乙烯酯共聚物，及BYNEL 3860經酞修改乙烯乙酸乙烯酯)；乙烯與丙

五、發明說明 (19)

烯酸甲酯之共聚物，如商業得自 Gulf Oil and Chemicals 公司之商標代號 POLY-ETH 2205 EMA™；乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物，如得自 E. I. DuPont de Nemours, Inc. 之商標代號 SURLYN™；經順丁烯二酸酐修改聚烯烴及聚烯烴之共聚物，如得自 Mitsubishi Chemical 公司之商標代號 MODIC™；含均勻地分散乙烯基聚合物之聚烯烴，如得自 Mitsubishi Chemical 公司之商標代號 VMX™(例如，FN-70，具有50%總乙酸乙烯酯含量之乙烯/乙酸乙烯酯為主產物，及 JN-70，含分散聚甲基丙烯酸甲酯且具有23%乙酸乙烯酯含量及23%甲基丙烯酸甲酯含量之乙烯/乙酸乙烯酯為主產物)；得自 B. P. Chemicals Inc. 之 POLYBOND™(據信為以丙烯酸接枝之聚烯烴)；得自 Quantum Chemicals, Inc. 之 PLEXAR™(據信為以官能基接枝之聚烯烴)；乙烯與丙烯酸之共聚物，如商業得自 Dow Chemical 公司之商標代號 PRIMACOR™；乙烯與甲基丙烯酸之共聚物，如商業得自 E. I. DuPont de Nemours, Inc. 之商標代號 NUCREL™；乙烯與丙烯酸甲酯之共聚物，如得自 Eastman Chemicals Inc. 者；含乙烯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸甲酯之三聚物，如得自 Elf Atochem North America 之商標代號 LOTADER™AX 8900；及熱塑性聚胺基甲酸酯，如得自 Morton Chemicals Inc. 之商標代號 MORTHANE™ PN09-200。

聚烯烴與烴樹脂之摻合物亦可組合各種佐劑，包括填料、染料、顏料、晶核生成劑、塑化劑、抗氧化劑、阻燃劑、UV 安定劑或吸收劑、熱安定劑、及處理助劑，如擠製助

五、發明說明(20)

劑與潤滑劑。例如，可加入黏土、水合矽石、矽酸鈣、矽鋁酸鹽、及細爐與熱黑，以增加內聚強度與硬度。可加入片狀顏料與顏料，如雲母、石墨、與滑石，以增加抗酸與抗化學性且降低透氣性。可加入各種佐劑以賦與或修改如受墨性、縫製力、清洗力、及熔焊力(例如，使用RF、HF、熱、或超音波能量)之性質。亦可使用顏料、填料與染料修改摻合物之光學性質，如顏色、不透明度及光澤。其他填料可包括玻璃或聚合粒或氣泡、金屬顆粒、纖維等。一般而言，顏料及填料以摻合物總重量計為約0.1%至約50%重量比之量使用。同樣地，可將佐劑加入用於本發明物件之任何額外層。

可將如多官能基丙烯酸酯、二苯基酮、二苯基酮之衍生物、及如丙烯醯氧基二苯基酮之經取代二苯基酮之交聯劑加入某些本發明之摻合物，而且可用以改良摻合物之性質，如抗溶劑性、對應地變形特徵或張力模數。此交聯劑較佳為不熱活化，而是可藉電磁輻射活化，如紫外光或電子束輻射。如果使用交聯劑，其一般以摻合物總重量計為約0.01%至約5.0%重量比之量加入。交聯劑亦可加入用於本發明物件中之任何額外層。

可加入阻燃劑以改良燃燒引發或燃燒散播之抗性。實例包括溴化芳族化合物，如十溴二苯氧化物；銻化合物，如三氧化銻或五氧化銻；鋁三水合物；W0 99/28128專利所述之阻燃劑；及商業得自M. A. Hanna公司之商標代號PE濃縮物1 Nat-2P-W阻燃劑聚乙烯濃縮物，其含溴化亞醯胺、三氧

五、發明說明(21)

化銻與聚乙烯聚合物之阻燃劑摻合物。如果使用，阻燃劑一般以摻合物總重量計為約1%至約50%重量比之量加入。阻燃劑亦可加入用於本發明物件中之任何額外層。

可使用抗氧化劑、紫外線吸收劑(UVAs)或安定劑改良處理或保護UV光或熱造成之環境老化。適合之抗氧化劑包括位阻酚及位阻亞磷酸鹽。適合之UVAs包括二苯基酮、苯并三唑與苯并呋喃酮。適合之安定劑包括基團清除劑(例如，位阻胺與位阻苯甲酸鹽)及過氧化氫分解劑(例如，位阻胺與位阻磷酸鹽)。一般而言，抗氧化劑、UVAs及安定劑以摻合物總重量計為約0.1至約5.0重量比之量加入。抗氧化劑、UVAs及安定劑亦可加入用於本發明物件中之任何額外層。

摻合聚烯烴與烴樹脂及任何選用佐劑可使用任何造成成分之實質上均勻分布之方法實行。適合之方法包括熔化摻合、溶劑摻合、物理混合、及共擠壓。適合之摻合裝置易於得到且為熟悉此技藝者所熟知。

本發明之膜及纖維可使用各種型式之裝置及許多種此技藝已知之熔化技術(一般為擠壓技術)由摻合物製造。此裝置及技術揭示於，例如，美國專利3,565,985(Schrenk等人)、5,427,842(Bland等人)、5,589,122(Leonard等人)、及5,660,922(Herridge等人)。例如，視希望之層數及所擠壓材料之型式而定，可使用單或多歧管模、紡錘、滿月型進料區(如Lewis等人之美國專利5,389,324所述者)、或其他型式之熔化處理裝置。亦可使用分層器，其中將膜分離成為多個然後彼此堆疊以增加最終膜中之層數之個別次膜。

五、發明說明(22)

如果需要，在本發明之多層物件中可使用層增強層間之黏附性。可用於連接層之材料包括但不限於上述之各種額外層材料。

本發明之物件(例如，膜及纖維)可鑄製或擠壓(視情況地藉溶劑之助)於適當之收集器上且直接使用。如果需要，例如，可使用壓延、表面處理、後續塗覆步驟、或熟悉此技藝者熟知之其他處理技術進一步處理物件。對於某些應用，膜或纖維較佳為在使用前定向(例如，拉伸)，以改變生成膜或纖維之機械性質。適合之定向裝置易於得到且為熟悉此技藝者所熟知。可使用一或更多個拉伸步驟及一或更多個拉伸溫度實行單軸或雙軸定向。對於機械拉伸，定向較佳為在摻合物之 T_g 與 T_m 間之溫度，藉由使用適當之長度方向或交叉方向拉伸裝置將膜拉伸而進行。這些裝置可循序地或同時地操作。對於吹製膜，定向較佳為在接近或高於摻合物之 T_m 之溫度，藉由吹製膜管以增加管之直徑而進行。

本發明之物件可視情況地在定向步驟後在高溫(一般低於摻合物之熔點)熱處理，以提供改良之尺寸安定性。可使用任何適當之熱處理及熱處理方法。較佳為，在熱處理時限制物件。例如，物件可在定向後通過加熱槽。

如果需要，可將一或更多個功能層應用於本發明之物件。例如，可將黏著層應用於膜之至少一個主要表面。黏著層可藉壓力、熱、電磁能量、溶劑、或其任何組合活化，而且可具有許多種化學組合物。適合之黏著劑可以，例如

五、發明說明(23)

，聚(α 烯烴)、嵌段共聚物、丙烯酸酯、橡膠/樹脂、或矽酮為主。黏著劑可使用任何習知塗覆裝置，如轉動棒模、槽模或重力輥，以習知塗覆重量(例如，0.0001至0.02克/平方公分)塗佈。亦可使用其他之功能層。因此可使用，例如，受墨層、磨擦層、反光或其他光管理層(例如，如2001年2月14日提出，正在審查之申請案序號09/783,361，發明名稱"RETROREFLECTIVE ARTICLE AND METHOD"所述之反光元件之層)、光敏層、釋放層、或其他之功能層。本發明之物件可經表面處理(例如，使用化學底塗料、燃燒處理、光暈放電處理、或熟悉此技藝者熟知之其他表面處理)以增強功能層之黏附性。

本發明之物件可用於許多種應用。例如，本發明之膜可用於片產品(例如，裝飾、反射、或圖形片)、管線、轉印物、地板材料(例如，作為乙烯基地磚或乙烯基輥貨物之取代物)、覆壁物(例如，作為塗乙烯基壁紙之取代物)、櫥紙、窗膜、撓性包裝膜、標籤、膠帶襯墊、消費性衣物、及鞋子。此膜通常具有約25微米至約500微米之厚度。視所需應用而定，亦可使用小於25微米或大於500微米之厚度。反射片產品包括具有上述正在審查之申請案序號09/783,361所述之非彈性膜層者，此揭示在此併入作參考。

本發明之纖維可用於地板墊(例如，用於入口墊)、毛毯、紡織或非紡織物、及其他之用途。纖維可為單片或具有多層構造(例如，核-殼構造)。纖維可完全由本發明之摻合物製造，或者可含其他材料之層(例如，在核或一或更多個殼

五、發明說明 (24)

層中，或在核與一或更多個殼層中，具有本發明之摻合物核-殼構造)。視圖應用而定，纖維可具有各種厚度。

在以下之實例中進一步描述本發明之物件之性質。除非另有指示，所有之份與百分比為重量比。

實例 1

使用 BRABENDER™ 混合頭 (C. W. Brabender Instruments, Inc.)，以 70%、60%、50%、或 40% 聚烯烴含量及 30%、40%、50%、或 60% 烴樹脂含量複合許多種基於 REXFLEX WL203 聚丙烯 FPO (Huntsman 公司) 與 PICCOLYTE C135 萘烴樹脂 (Hercules Inc.) 之混合物之摻合物。在 180°C 及 100 rpm 之轉子速度將不含烴樹脂之對照組合物及摻合物複合 3 分鐘。然後使用滾筒加熱至 180 至 200°C 之液壓機，將複合之對照組合物及摻合物壓製成約 0.5 至 1 毫米厚之膜。自加熱之滾筒移除壓製膜且立即再插入第二壓機之水冷式滾筒之間及置於壓力下以使膜驟冷。膜之人工操作證明膜具有似乙烯基感覺，而且為非彈性、柔順的及可垂吊。含 30% 或 40% 烴樹脂之摻合物亦對手對應地變形。雖然膜在低伸長速率為以手無效拉伸，其在高伸長速率可以手撕開。這些特徵接近地模擬典型塑化 PVC 膜。

在 7 至 10 日後使用 RHEOMETERICS™ Solid Analyzer II，使用以 3°C / 分鐘由 -60°C 增至 80°C 之溫度掃描以 1 Hz 及 0.1% 之公稱應變測量膜之動能機械性質。

圖 1 之曲線 12、13、14、15、與 16 顯示描述 100% 聚丙烯 (曲線 12) 及含 30%、40%、50%、與 60% 烴樹脂含量之摻合物 (各

五、發明說明 (25)

為曲線 13、14、15、與 16) 之 $\tan \delta$ 相對溫度之生成動態機械分析 (DMA) 曲線。隨煙樹脂含量增加，玻璃轉移溫度 (T_g) 系統性地增加，如 $\tan \delta$ 峰之移動位置所證明。各摻合物之單 T_g 顯示摻合物為相容的及互溶的。圖 1a 之曲線 17、18 與 19 描述三種代表性塑化 PVC 樹脂之 $\tan \delta$ 相對溫度 DMA 結果。這些樹脂具有不同之 T_g 值，其易於藉由選擇聚烯烴與煙樹脂之適當摻合物而模擬。如此利於符合或模擬 PVC 膜之溫度相關行為。

圖 2 之曲線 22、23、24、25、與 26 顯示 100% 聚丙烯 (曲線 22) 及含 30%、40%、50%、與 60% 煙樹脂含量之摻合物 (各為曲線 23、24、25、與 26) 之摻合物之儲存模數。圖 2a 之曲線 27、28 與 29 描述三種代表性塑化 PVC 樹脂之儲存模數。如圖 2 所示，增加煙樹脂之比例亦造成摻合物之室溫儲存模數增加。如此利於符合或模擬 PVC 膜之儲存模數行為及 "手"。增加煙樹脂之比例亦造成摻合物之高溫儲存模數降低 (例如，在 60°C 至 70°C)。如以上所討論，此後者效應可幫助由這些摻合物製成之膜對不規則表面之應用，因為可使用熱將膜共擠壓 (軟化) 成順從此表面。含 60% 煙樹脂之摻合物實際上在高溫具有比圖 2a 之曲線所示之比較性 PVC 膜較佳之柔順性。

實例 2

使用 254 毫米寬 3 層 CLOEREN™ 共擠壓葉模、水冷式鑄輥及下游捲繞設備，製造許多種 3-層膜。在 34 毫米 BERSTORFF™ 共轉雙螺絲擠製器中複合含 60%、50% 或 40% REXFLEX WL203

五、發明說明(26)

FP0聚烯烴及40%、50%或60% PICCOLYTE C135 萘烴樹脂之摻合物，而且進料至模之中央層。模之2個表面層以自2個獨立單螺絲擠製器輸送，具有12.0%乙酸乙烯酯含量及8.0熔化流動指數之ELVAX™3134(DuPont公司)聚(乙烯-共-乙酸乙烯酯)進料。調整來自3個擠製器之流速，使得表面層各為全部膜之15%及中央層為全部膜之70%。將鑄輥冷卻至23℃。由各摻合物鑄製0.08毫米厚及0.8毫米厚膜。在75℃之溫度及100%/秒之拉伸速率使用較厚之膜製備雙軸拉伸膜。所有之拉伸以同時方式完成，以製備具有2×2、3×3、4×4及6×6均衡拖拉比例之膜。

膜之人工操作證明膜具有似乙烯基感覺，而且為非彈性、柔順的、可垂吊、及可對手對應地變形。雖然膜在低伸長速率為以手無效拉伸，其在高伸長速率可以手撕開。膜具有實質上各向同性行為，即，其在膜平面之各2個對角方向(在此情形，在2個定向方向)之物理性質本質上相同。

在7至10日後，使用破裂張力試驗、應力鬆弛試驗、及應變回復試驗，實行薄鑄膜(0.08毫米)及雙軸拉伸膜之機械試驗。

使用破裂張力試驗得到張力模數及變形指數，其如下實行。將具有12.7毫米寬度之膜樣品以50.8毫米之軌距長度置於張力試驗器。張力試驗器以25.4毫米/分鐘(50%/分鐘)之十字頭速度操作至1%應變，然後以305毫米/分鐘(600%/分鐘)操作直到樣品失敗。張力模數記錄為0.5%至1%應變間之正割模數。變形指數記錄為降伏應力對拖拉應力之比

五、發明說明(27)

例。

使用應力鬆弛試驗得到殘留應力及應變回復，其如下實行。將具有12.7毫米寬度之膜樣品置於50.8毫米軌距長度之張力試驗器。在樣品上安置2個相隔50.8毫米之基準標記。張力試驗器以305毫米/分鐘(600%/分鐘)之十字頭速度操作至100%應變，使得基準標記相隔101.6毫米。樣品在100%應變保持60秒且記錄殘留應力。自張力試驗器移除樣品且在平台上在室溫使之回復未限制24小時。記錄基準標記間之新長度及計算應變回復如在平台上回復之樣品之原始變損失百分比。

鑄膜及雙軸拉伸膜之數據可見於圖3、4、5、與6。圖3顯示含40%、50%或60%煙樹脂之摻合物(各為曲線34、35與36)之張力模數相對拉伸比例。將煙樹脂加入聚烯烴增加摻合物之張力模數。大於夠高之定向比例(例如，大於最小值或趨於在約 2×2 或 3×3 定向發生之反折點)，增加定向亦增加亦增加定向摻合物之張力模數。然而，張力模數受煙樹脂含量影響較拉伸比例為大。由拉伸 4×4 或 6×6 之含60%煙樹脂之摻合物得到約620至約700 MPa之張力模數值。在60%煙樹脂含量，以較低拉伸比例雙軸拉伸之膜趨於變脆而在降伏前發生失敗。隨雙軸拉伸比例增至 3×3 及以上，這些膜變為較延展性且實現超過降伏點之伸長。因此，雖然鑄製或雙軸拉伸達 2×2 之含60%煙樹脂之膜變脆，雙軸拉伸至 3×3 、 4×4 及 6×6 之類似膜證明各為283%、211%及163%之破裂伸長。

五、發明說明(28)

圖4a顯示由含50%煙樹脂之摻合物製備之各鑄製(曲線40)、或拉伸 2×2 (曲線41)或 3×3 (曲線42)之膜樣品之應力-應變曲線40、41與42。曲線40呈現非對應地變形。圖4a之曲線41與42顯示逐漸變大之對應地變形程度。如上所述，點43為曲線40之觀察降伏點。點46為曲線42之反折點及視為降伏點。圖4a中點43之垂直高度顯示曲線40之降伏應力，及點44之垂直高度顯示曲線40之拖拉應力。圖4a中點43之水平程度顯示曲線40之降伏應變，及點45之水平程度顯示曲線40之拖拉應變。

圖4顯示含40%、50%或60%煙樹脂之摻合物(各為曲線47、48與49)之變形指數相對拉伸比例。將煙樹脂加入聚烯烴趨於在鑄膜造成非對應地變形。但是隨雙軸拉伸比例增加，變形指數降低且在適當高之拉伸比例趨近1.0(完全對應地變形)。因此，變形指數可控制於1.0，即使是在最高煙樹脂含量。這些最高煙樹脂含量材料為重要的，因為其亦證明如圖5與圖6所示之最無效拉伸(柔順的)特徵。例如，對於拉伸至 6×6 之60%煙樹脂材料，殘留應力為10.7 MPa且24小時應變回復為49%(參見圖5之曲線56及圖6之曲線66)。

實例3

使用具有約62毫米公稱直徑之三層環形模製造數種3層膜。在BRABENDER圓錐雙螺絲擠製器中複合含60%、50%或40% REXFLEX WL203 FPO聚烯烴及40%、50%或60% PICCOLYTE C135 萘煙樹脂之摻合物，而且進料至模之中央層。模之2個表面層以自2個獨立單螺絲擠製器輸送，具有12.0%乙酸乙烯酯

五、發明說明 (29)

含量及 0.35 溶化流動指數之 ELVAX™ 3135 (DuPont 公司) 聚(乙烯-共-乙酸乙烯酯)進料。如實例 2，調整來自 3 個擠製器之流速，使得表面層各為全部膜之 15% 及中央層為全部膜之 70%。調整拾取速度及氣泡壓力以產生 8×2 之公稱 MD×TD 拉伸比例及約 0.1 毫米之最終膜厚。使用如實例 2 所述之方法在機械及橫向方向評估吹製膜之機械性質。這些吹製膜之數據可見於圖 7、8、9 與 10。圖 7 顯示機械方向及橫向方向(各為曲線 71 與 72)之張力模數相對煙樹脂含量。圖 8 顯示機械方向及橫向方向(各為曲線 81 與 82)之變形指數相對煙樹脂含量。圖 9 顯示機械方向及橫向方向(各為曲線 91 與 92)之殘留應力相對煙樹脂含量。圖 10 顯示機械方向及橫向方向(各為曲線 101 與 102)之應變回復相對煙樹脂含量。亦如圖 3 所示，圖 7 描述張力模數受煙樹脂含量影響較拉伸比例為大。即使得自吹製膜法之未平衡拉伸比例為 8 MD×2 TD，吹製膜之張力模數在兩個試驗方向顯然相同。經吹製法得到之定向不如經用於實例 2 之張力法得到為高，因為觀察變形指數通常比吹製膜高(比較圖 4 之曲線 46 及圖 8 之曲線 81 與 82)。然而，在圖 8 仍可見到增加定向以降低變形指數之益處。在圖 8 中，MD 變形指數(曲線 81)比橫向方向變形指數(曲線 82)低。其顯然因機械方向之較高拉伸比例而造成。如同實例 2 之張力膜之情形，此實例 2 之吹製膜在較高煙樹脂濃度亦呈現改良之無效拉伸特徵(低殘留應力及低應變回復)(比較圖 5、6、9 與 10)。

實例 1 至 3 之結果顯示含較高煙樹脂濃度之摻合物在室溫

五、發明說明(30)

具有增加之張力模數，及在高溫具有降低之張力模數。如此利於薄膜(例如，圖形膜)在大基質上之利用，而且經由使用適度之熱幫助塗佈器使膜順從基質之不規則。實例2及3之結果亦顯示較高之煙樹脂濃度降低殘留應力和應變回復。這些性質造成製造具有"無效拉伸"特徵之膜，其非常類似而且在某些情形比塑化PVC為佳。此"無效拉伸"特徵亦可使用塗覆黏著劑使圖形膜緊密地應用於不規則(輪廓)表面，及使應用膜在圖形膜壽命期間保持底下不規則表面之形狀。經張力法或吹製膜法之充分定向亦具有將低變形指數及提供較對應地變形之有益效果。對應地(均勻)變形幫助保留印刷圖形，儘管將圖形應用於不規則表面。

實例4

使用實例2之方法，製備三種3層膜。膜之中央層以已在LEISTRITZ™ 34毫米共轉雙螺絲擠壓器中複合之60% REXFLEX WL203 FPO聚烯烴及40% PICCOLYTE C135萘煙樹脂之摻合物進料。模之一個外層以自單螺絲擠壓器輸送之乙烯甲基丙烯酸共聚物之SURLYN™ 1705-1鋅離聚物進料。此層在最終之膜構造形成高光澤、抗溶劑且耐磨之層。模之另一個外層以自第二單螺絲擠壓器輸送之具有18%乙酸乙烯酯含量之BYNEL™ 3101經丙烯酸酯修改乙烯乙酸乙烯酯共聚物進料。此層形成一層丙烯酸酯為主反光立體角元件之接受層。調整來自三個擠壓器之流速使得高光澤層為生成膜之10%，核心層為70%，及接受層為20%。在接受層使用BYNEL 3860經酞修改乙烯乙酸乙烯酯共聚物或MORTHANE PN09-200熱塑

五、發明說明 (31)

性聚胺基甲酸酯取代BYNEL 3101共聚物，以類似之方式製備另外兩個膜。將所有三種膜之接受層電暈處理以利於立體角反光元件之黏附。

圖11顯示描述本發明多層膜及塑化PVC之Tan δ 相對溫度之動態機械分析曲線。所有三種膜具有類似之動態分析曲線，如圖11之曲線111所示塑化PVC示為圖11之曲線113。圖11亦顯示多層膜及塑化PVC(各為曲線115與117)之儲存模數相對溫度曲線。多層膜接近地符合塑化PVC之機械性質。

實例5

使用實例4之方法，使用含80% REXFLEX WL203 FPO聚烯烴及20% PICCOLYTE C135萸烴樹脂之摻合物之核心層，及由SURLYN 1705-1 乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物製造之光澤層，製備數種3層膜。在所有之情形調整擠壓器使得接受層為膜之10%。調整擠壓器使得在所有之情形核為膜之70%。然而，對於膜5-2，調整擠壓器使得核為膜之50%。以下表I所述為膜號碼及用於各膜接受層之材料之量與型式。

表 I

<u>膜號碼</u>	<u>接受層</u>
5-1	20% BYNEL 3101經丙烯酸酯修改乙烯乙酸乙烯酯
5-2	40% BYNEL 3101經丙烯酸酯修改乙烯乙酸乙烯酯
5-3	20% BYNEL 2014經酸修改乙烯丙烯酸
5-4	20% BYNEL 2002經酸修改乙烯丙烯酸
5-5	20% ELVAX 3165經丙烯酸酯修改乙烯乙酸乙烯酯
5-6	20% BYNEL 22E695經胺修改酸共聚物

五、發明說明(32)

5-7 20% NUCREL 0403 乙烯/甲基丙烯酸共聚物
膜感覺似塑化PVC。

實例6

使用實例5之方法，使用由摻合10%或20% REGALITE™ V3120 部份地氫化烴樹脂之90%或80% REXFLEX WL203 FPO聚烯烴製造之核製備膜。各膜含10%由SURLYN 1705-1 乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物製造之光澤層。以下表II所述為膜號碼及膜之接受層與核心層之材料之量與型式。

表II

膜號碼	接受層	核心層
6-1	30% BYNEL 3101經修改 EVA	60% 20/80 RAGALITE V3120/REXFLEX WL 203
6-2	20% BYNEL 3101經修改 EVA	60% 20/80 RAGALITE V3120/REXFLEX WL 203
6-3	20% BYNEL 2014經酸修改 乙烯丙烯酸酯	60% 20/80 RAGALITE V3120/REXFLEX WL 203

膜感覺似塑化PVC。

實例7

使用實例4之方法，製備在核心層含螢光染料之三層膜。保護染料不降解及不因膜之外層移動而失效。在擠壓器將HOSTASOL™黃色3G螢光染料(Clariant公司)加入核材料摻合物。生成之膜感覺似塑化PVC。

實例8

使用實例1之方法，將含60:40聚烯烴與烴樹脂比例之膜樣品組合34.65%二氧化鈦及0.42% IRGANOX™ 1010抗氧化劑(商業得自Ciba Specialty Chemicals, Inc.)、0.84%

五、發明說明()

IRGAFOS™ 12 抗氧化劑 (商業得自 Ciba Specialty Chemicals, Inc.)、0.25% TINUVIN™ 328 UV吸收劑 (商業得自 Ciba Specialty Chemicals, Inc.)、與 0.25% Tinuvin™ 770位阻胺光安定劑 (商業得自 Ciba specialt) Chemicals, Inc) 使用三種不同之煙樹脂 (PICCOLYTE C135、REGALREZ 1139、或 REGALITE T1140) 由各煙樹脂之三種不同批料製備膜。使用 ATLAS™ CI65A Xenon Arc 耐候計及 ASTM 試驗方法 G26, 方法 A 評估耐候性。在 500 小時後收集所有 9 種膜樣品之張力數據。破裂應變及片段模數值 (在 1.5 與 2% 應變間測量) 顯示以下之變化, 表示膜樣品由於耐候而發生變脆之程度。對於含 PICCOLYTE C135 煙樹脂之膜樣品, 破裂應變及片段模數之平均變化各為 -78% 及 +34%。對於含 REGALREZ 1139 樹脂之膜樣品, 平均變化為 -75% 及 +18%。對於含 REGALITE T1140 樹脂之膜樣品, 平均變化為 -12% 及 +12%。

實例 9

使用實例 8 之方法, 使用 34.32% TiO_2 及用於實例 8 之雙倍量抗氧化劑、UV 吸收劑與 HALS, 製備含 REGALREZ 1139 或 REGALITE T1140 煙樹脂之額外膜樣品。膜樣品在耐候計評估 1000 小時。破裂應變及片段模數值顯示以下之變化, 表示膜樣品由於耐候而發生變脆之程度。對於含 REGALREZ 1139 樹脂之膜樣品, 平均變化為 -73% 及 +28%。對於含 REGALITE T1140 樹脂之膜樣品, 平均變化為 -6% 及 +7%。

實例 10

使用實例 9 之方法, 使用 34.32% TiO_2 、各 0.25% 之抗氧化

五、發明說明 34)

劑 IRAGNOX 1010 與 IRAGFOS 168、0.5% 之 UV 吸收劑 TINUVIN 328、及各 0.25 重量 % 之 HALS TINUVIN 770 與 CHIMASORB™ 2020 (商業得自 Ciba Specialty Chemicals, Inc.)，製備含 PICCOLYTE C135、REGALREZ 1139 或 REGALITE T1140 煙樹脂之額外膜樣品。膜樣品在耐候計評估 500 小時。破裂應變及片段模數值顯示以下之變化，表示膜樣品由於耐候而發生變脆之程度。對於含 PICCOLYTE C135 樹脂之膜樣品，平均變化為 +25% 及 +4%。對於含 REGALREZ 1139 樹脂之膜樣品，平均變化為 -2% 及 +1%。對於含 REGALITE T1140 樹脂之膜樣品，平均變化為 -42% 及 -15%。

實例 11

使用實例 9 之方法，使用不同量之二氧化鈦、抗氧化劑 IRAGNOX 1010 與 IRGAFOS 12、UV 吸收劑 TINUVIN 328 及 HALS TINUVIN 770，製備不含煙樹脂、或含 REGALREZ 1139 或 REGALITE T1140 煙樹脂之額外膜樣品。回數及各成分之量敘述於以表 III。

表 III

回數	聚烯煙	煙樹脂	TiO ₂	抗氧化劑	抗氧化劑	UV 吸收劑	HALS
11-1	100%	-	-	-	-	-	-
11-2	65%	-	35%	-	-	-	-
11-3	99%	-	-	0.42% ³	0.08% ⁴	0.25% ⁵	0.25% ⁶
11-4	64.35%	-	34.65%	0.42% ³	0.08% ⁴	0.25% ⁵	0.25% ⁶
11-5	63.85%	-	34.15%	0.84% ³	0.17% ⁴	0.50% ⁵	0.50% ⁶
11-6	38.28%	25.4% ¹	34.32%	0.84% ³	0.17% ⁴	0.50% ⁵	0.50% ⁶

五、發明說明 35)

11-7 38.28% 25.4%² 34.32% 0.84%³ 0.17%⁴ 0.50%⁵ 0.50%⁶

¹REGALREZ 1139

²REGALREZ T1140

³IRAGNOX 1010

⁴IRGAFOS 12

⁵TINUVIN 328

⁶TINUVIN 770

第11-2至11-7回之膜樣品在耐候計評估1000小時，然後使用ASTM D523-89及MICRO-TRI-GLOSS™ 4520型光澤計(BYK Gardner公司)評估60°角差，使用ASTM D2244-93評估色差，及使用ASTM E313-98評估黃化及白化指數差。圖12顯示60°光澤結果，而且表示第11-6回提供非常良好之光澤保留。圖13顯示顏色試驗結果。圖13中各樣品之第一條資料棒顯示 ΔL ，其為白化/黑化色偏之測量。第二條資料棒顯示 Δa ，其為綠/紅色偏之測量。第三條資料棒顯示 Δb ，其為藍/黃色偏之測量。第四條資料棒顯示 ΔE ，其由 ΔL 、 Δa 與 Δb 計算。第五條資料棒顯示 ΔWI ，其為白化指數色偏之測量，及第六條資料棒顯示 ΔYI ，其為黃化指數色偏之測量。 ΔWI 或 ΔYI 並未評估第11-3回。如圖13所示，第11-6回提供特別良好之安定性。

實例12

使用實例2與4之方法，製造3-層膜且藉同時拉伸以6×6比例雙軸定向。膜之核心層含40% REXFLEX WL203 FPO聚烯

五、發明說明 36)

煙及 60% PICCOLYTE C135 萘煙樹脂之摻合物。膜之表皮層（其各為全部膜構造之 15%）含 ELVAX™ 3134 聚（乙烯-共-乙酸乙烯酯）。將生成透明圖形膜層合至已預先塗覆於釋放襯墊上之丙烯酸壓力敏感黏著劑。

藉由將 25.4 毫米寬膜條施加在其表面具有三個凹陷通道之塗丙烯酸金屬板上，試驗膜之無影像樣品之柔順性。通道大小為使得在膜橫越通道而橋接且拉伸至通道中時，施加之膜應各伸長 10%、15% 及 25%。在室溫使用指壓將無影像膜拉至這些通道中。其易於變形至通道中而不破裂。4 日後檢驗施加之膜且未顯示自通道凸起之跡象。

使用熱輥層合器將靜電塗刷影像由轉印紙轉移至透明圖形膜之樣品。在室溫使用指壓將 25.4 毫米寬影像膜條施加至有通道之板。影像膜易於變形至通道中而不破裂且無影像之嚴重變形。在膜已橋接於通道上後，藉由將膜與板在 66°C 加熱 1 分鐘而重複施加影像膜。加熱膜易於變形至通道中而不破裂且無影像之嚴重變。4 日後檢驗施加之膜且未顯示自通道凸起之跡象。

亦將影像膜施加於具有 15-毫米深圓形輪廓模塑至板面中之塑膠板。藉由將膜橋接在輪廓上，然後使用指壓及加熱鎗將膜拉伸至輪廓中而將膜施加於板。影像膜易於變形且拉伸至輪中而不破裂且無影像之嚴重變形。4 日後檢驗施加之膜且未顯示自輪廓凸起之跡象。

實例 13

使用實例 4 之方法，藉共擠壓製備一系列三種不同之 4 層

五、發明說明 (37)

膜。藉由將各0.25%之CYTEC™ UV 531與CYTEC™ UV 3346紫外線安定劑溶於煙樹脂，將生成混合物熔化且將熔化混合物與聚烯烴之分離流計量至裝有粒化器之34毫米LEISTRITZ™共轉雙螺絲擠壓器，而形成各膜之核心層。將顆粒進料至第二隻螺絲擠壓器且至4層模之第二層中。使用單螺絲擠壓器將2個含BYNEL™ 3101共聚物及各0.25%之CYTEC UV531與CYTEC UV 3346紫外線安定劑之分離流輸送至膜之第一與第三層。第一層形成完成膜之接受層，及第三層形成核心層與光澤層之間之連接層。藉由自另一個單螺絲擠壓器輸送SURLYN™ 1705-1共聚物及各0.25%之CYTEC UV531與CYTEC UV 3346紫外線吸收劑而形成光澤層。調整流速使得接受、核心、連接、及光澤層各為全部膜構造之20%、60%、10%及10%。除了上述之紫外線安定劑，三種不同之4-層膜含以下表IV所示之核心材料：

表IV

膜號碼	核心層成分
13-1	55% EXACT™ 3024聚烯烴 ¹
	15% EXACT™ 4033聚烯烴 ¹
	30% REGALITE™ V3120樹脂 ²
13-2	80% ADFOEX™ KS 359P聚烯烴 ³
	20% REGALITE™ V3120樹脂 ²
	50% EXACT™ 3035聚烯烴 ⁴
13-2	20% EASTMAN™ SP 1305聚烯烴 ⁴
	30% REGALITE™ V3120樹脂 ²

五、發明說明36)

0.1 wt% HOSTASOL 3G螢光染料⁵

¹Exxon Chemicals, Inc.

²Hercules, Inc.

³Basd11 Polyolefins

⁴Eastman Chemicals Inc.

⁵Clariant Corporation: 溶於樹脂然後計量至雙螺絲擠壓器中。

藉由改變線性速度，由膜號碼13-2製備兩種具有0.25毫米與0.18毫米之總軌距之膜。此兩種膜保持成比例之膜厚度。在將丙烯酸酯漿鑄製於經電暈處理表面上以形成一層立體角反光元件之前，將所有膜之接受層表面電暈處理。

實例14

使用實例3之方法，使用吹製膜處理技術製造數種具有透明、白色或黑色核心層之3-層吹製膜。這些3-層可作為車輛之塑化PVC膜之替代物，例如，作為汽車、卡車與機車之圖形膜或其他裝飾品，及應用於汽與卡車之車門與車窗之隔熱膜或其他裝飾性切片。膜柔順性對於確保將膜長期緊密地黏附於一般在車輛上發現之不規則或複合曲線表面為重要的。無足柔順性則應用時在膜上建立之應力可造成膜脫離車輛表面且發生不欲之效果，如邊緣凸起。此外，較佳為膜應具有適當之張力模數，使得膜充分地自我支撐，以利於在膜應用時之處理。

透明膜與白色膜具有0.06毫米之最終厚度，及黑色膜具有0.10毫米之最終厚度。在各情形，核心層為全部膜構造

五、發明說明36)

之70%，及2個表面層各為全部膜構造之15%。核心層提供模擬塑化PVC之柔順性及機械性質，而且作為顏料(如果存在)之載體。吹製氣泡構造外部之表面層提供後續施加壓力敏感黏著劑(PSA)層之接受層。吹製氣泡內部之表面層提供後續施加裝飾墨水與透明塗料之接受層。在擠壓吹製膜之前，將核心層與表面層之所有摻合物複合及粒化。在BUSS KNEADWR™往復式擠壓器中複合樣品14-6之白色核心層。在具有26:1長度對直徑比例之40毫米BERSTORFF™共轉雙螺絲擠壓器中複合其餘之膜層。

藉由3個設立以輸送核心層與表面層摻合物之單螺絲擠壓器進料，膜經公稱101.6毫米直徑環形吹製膜模擠壓。調整壓力及溫度速率以提供15%外表面層/70%核心層/15%內表面層構造。調整氣泡拾取速度以產生 9×3 或 5.5×3 之公稱MD $\times$ TD伸長比例。以下表V所述為回數，各層之組合物，總膜厚，及各膜之膜定向比例。

五、發明說明 (40)

表 V

膜號碼	膜型式	核心層 (70 wt %)	PSA 接受層 (15 wt %)	受墨層 (15 wt %)	膜厚度 (mm)
14-1	透明	74.7% NUCREL 1202HC ¹ 24.9% REGALITE T-1140 ² 0.4% CHIMASSORB 944 ³	72.0% BYNEL 3101 ⁴ 24.0% MACROMELT 6239 ⁵ 4.0% UV10407 ⁶	68.3% BYNEL 3101 ⁷ 19.2% ELVALOY 741 ⁸ 3.5% UV10407 7.0% ABC-5000 ⁹	0.06
14-2	透明	74.7% NUCREL 1202HC 24.9% REGALITE T-1140 0.4% CHIMASSORB 944	72.0% BYNEL 3101 24.0% MACROMELT 6239 4.0% UV10407	52.5% BYNEL 3101 35.0% ELVALOY 741 3.5% UV10407 7.0% ABC-5000	0.06
14-3	透明	74.7% NUCREL 1202HC 24.9% REGALITE T-1140 0.4% CHIMASSORB 944	72.0% BYNEL 3101 24.0% MACROMELT 6239 4.0% UV10407	74.3% NUCREL 1202HC 9.2% MACROMELT 6239 3.7% UV10407 4.6% ABC-5000	0.06
14-4	黑色	67.4% NUCREL 1202HC 24.2% REGALITE T-1140 8.0% BLACK PEC ⁹ 0.4% CHIMASSORB 944	72.0% BYNEL 3101 24.0% MACROMELT 6239 4.0% UV10407	68.3% BYNEL 3101 19.2% ELVALOY 741 3.5% UV10407 7.0% ABC-5000	0.10
14-5	黑色	67.4% SURLYN 1705-1 ¹⁰ 24.2% REGALITE T-1140 8.0% BLACK PEC 0.4% CHIMASSORB 944	72.0% BYNEL 3101 24.0% MACROMELT 6239 4.0% UV10407	68.3% BYNEL 3101 19.2% ELVALOY 741 3.5% UV10407 7.0% ABC-5000	0.10
14-6	白色	55.9% SURLYN 1705-1 18.7% REGALITE T-1140 25.0% T-1 PURE RI05 ¹¹ 0.4% CHIMASSORB 944	72.0% BYNEL 3101 24.0% MACROMELT 6239 4.0% UV10407	74.3% NUCREL 1202HC 9.2% MACROMELT 6239 3.7% UV10407 4.6% ABC-5000	0.06

1. 聚(乙烯-共-甲基丙烯酸), Dapont Packaging

2. 遮光劑, Hovac Resins

3. 位阻胺光安定劑, Chm Specialty Chemicals

4. 酸/經丙烯醯醯修改聚(乙烯-共-乙酸乙烯醯), Dapont Packaging

5. 聚醯胺樹脂, Hovac

6. 光安定劑, Ampacet Corp
7. 經一氧化碳修改聚(乙烯-共-乙酸乙烯醯), E. I. du Pont de Nemours and Co.

8. 抗阻醯醯, PolyDex Corp.

9. 聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)為主體聚物, Dapont Packaging

10. 顏料, E. I. du Pont de Nemours and Co.

11. TiO₂

五、發明說明 (41)

評估各膜樣品之許多性能特徵。類似地評估兩種目前用於汽車應用且具有各0.05毫米與0.09毫米膜厚之塑化PVC膜(稱為膜"PVC-1"及"PVC-2"。使用類似用於實例2之破裂張力試驗測量楊氏模數及破裂伸長。然而，張力試驗器在1%應變後以152.4毫米/分鐘(300%/分鐘而非600%/分鐘)之降低十字頭速度操作，直到樣品失敗。使用類似用於實例2之應力鬆弛試驗測量殘留應力。然而，膜樣品在10%而非100%之伸長後應力鬆弛，及使用152.4毫米/分鐘而非305毫米/分鐘之十字頭速度。

以下表VI所述為回數，最終膜厚，楊氏模數，破裂伸長，及各材料之殘留應力。

表 VI

回數	膜厚度	張力試驗				應力鬆弛	
		楊氏模數(MPa)		破裂伸長(%)		殘留應力(MPa)	
		MD	TD	MD	TD	MD	TD
14-1	2.4	268	274	373	364	4.69	4.18
14-2	2.4	248	281	338	385	4.50	4.15
14-3	2.4	260	237	300	371	5.73	5.65
14-4	4.0	246	230	422	378	4.46	4.49
14-5	4.0	285	249	362	348	4.73	4.32
14-6	2.4	352	340	212	224	6.30	5.64
PVC-1	2.4	620	620	152	152	7.83	7.83
PVC-2	4.0	756	756	242	242	...	...

裝
訂
線

五、發明說明()

實例 15

使用 BRABENDER 混合頭以選擇之比例混合聚烯烴 (EXACT™ 3024, Exxon Chemical Products) 及 煙 樹 脂 (REGALITE™ V3120, Hercules, Inc.)，以調配合 0%、10%、30% 或 50% 煙樹脂之個別摻合物。然後壓製各摻合物及驟冷以形成 0.2 至 0.4 毫米厚之透明均勻膜。

在摻合物形成後約 4 小時及 2 日，將各摻合物之應變回復特徵化。在 4 小時及 2 日期間，自各膜切割三個 10 毫米寬乘約 150 毫米長試驗條。在各試驗條上畫下相隔 50 毫米之基準線。將試驗條裝在機械張力試驗器 (SINTECH™, MTS Systems 公司) 之試驗夾中，其試夾已設為相隔 60 毫米，使得基準線與最近之試驗夾等距。以 1000 毫米/分鐘之十字頭速度使各試驗條伸長 100%。在伸長後立即自試驗夾移除試驗條且在室溫使之鬆弛未限制。鬆弛 5 分鐘後，記錄基準標記間之距離 L。將各摻合物之三個試驗條測量平均，而且依照公式應變 % = $100\% \times (100 - L) / 50$ 計算應變回復。以下表 VII 所述為回數，聚烯烴 % / 煙樹脂 %，及摻合物形成後 4 小時及 2 日之計算應變回復值。

表 VII

回數	聚烯烴 % / 煙樹脂 %	4 小時應變回復 %	2 日應變回復 %
15-1	100/0	56.7	58.0
15-2	90/10	72.0	58.0
15-3	70/30	64.6	39.3
15-4	50/50	18.7	2.7

五、發明說明(⁴³)

因此，對於這些樣品，第15-1至15-3回之未定向膜起初呈現超過50%之應變回復，及第15-4回之膜起初呈現小於50%之應變回復。然而，在進行物理性質測量前使膜老化2日時，則第15-3及15-4回之膜呈現小於50%之應變回復。這些應變回復值應在額外老化後進一步下降，縱使是以低變化速率。

在日本公告專利申請案HEI 2000-273250中，在表II報告數種未定向摻合膜及在表III報告數種比較未定向膜。如果有，其並未報告膜形成與物理性質測量間之時間延遲。這些報告膜據稱在機械方向具有13.2至38.5之5分鐘"彈性回復"值(使用公式"彈性回復(%)=(L1-50)/50×100"計算，其中L1為釋放後5分鐘之基準指示線間之距離)，及在橫向方向為13.4至39.5。使用上示公式將這些值轉化成應變回復值，則HEI 2000-273250專利之報告膜在機械方向具有61.5至86.8之應變回復值及在橫向方向為60.5至86.6。這些報告膜因此為彈性膜，如以上所定義。

實例16

使用實例15之方法，使用BRABENDER混合頭以選擇之比例混合聚烯烴(ATTANE™ 4404, Dow Chemical公司)及烴樹脂(REGALITE™ V3120, Hercules, Inc.)，以0%、20%、25%或30%烴樹脂之個別摻合物。然後壓製各摻合物及驟冷以形成0.2至0.4毫米厚之透明均勻膜。使用實例1之方法評估各膜之Tg。圖14之曲線141、142、143與144顯示描述100%聚烯烴(曲線141)及含20%、25%或30%烴樹脂之

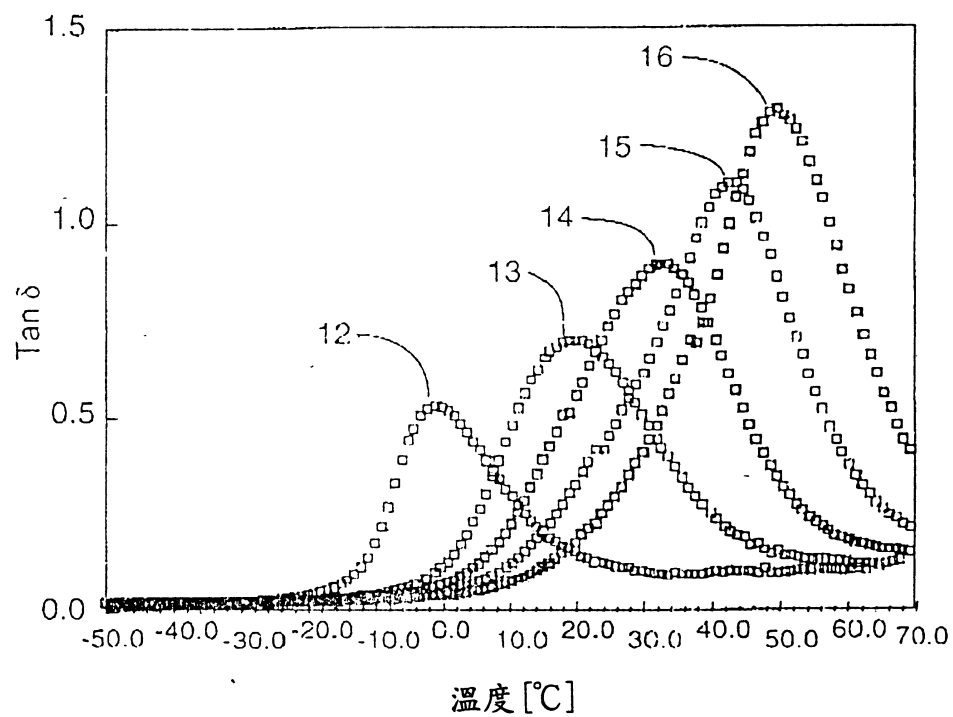


圖 1

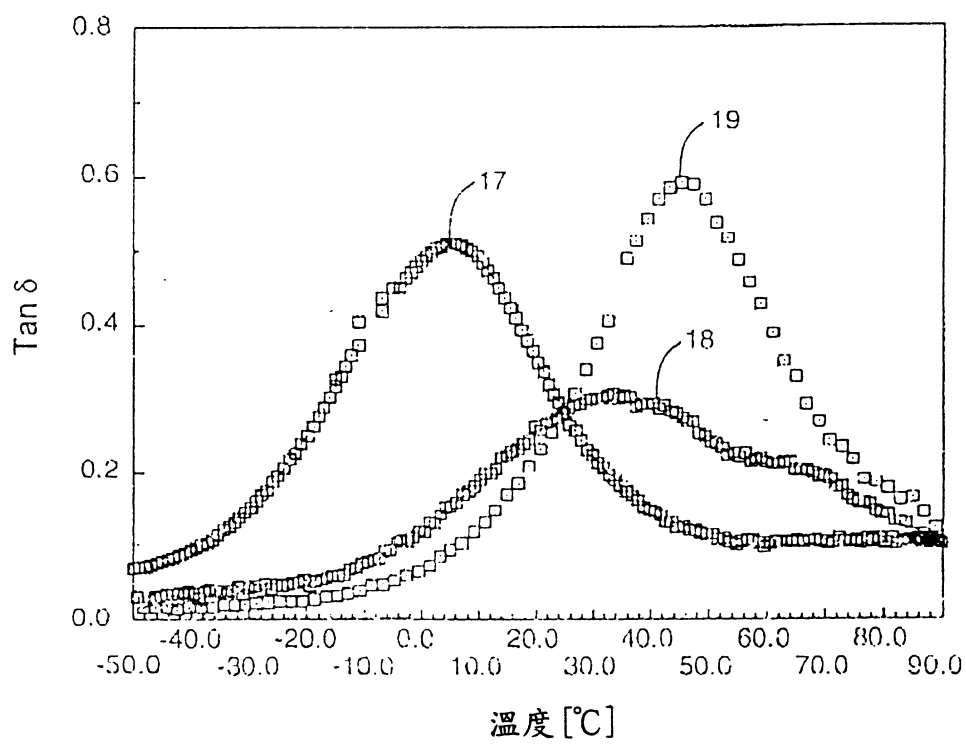


圖 1a

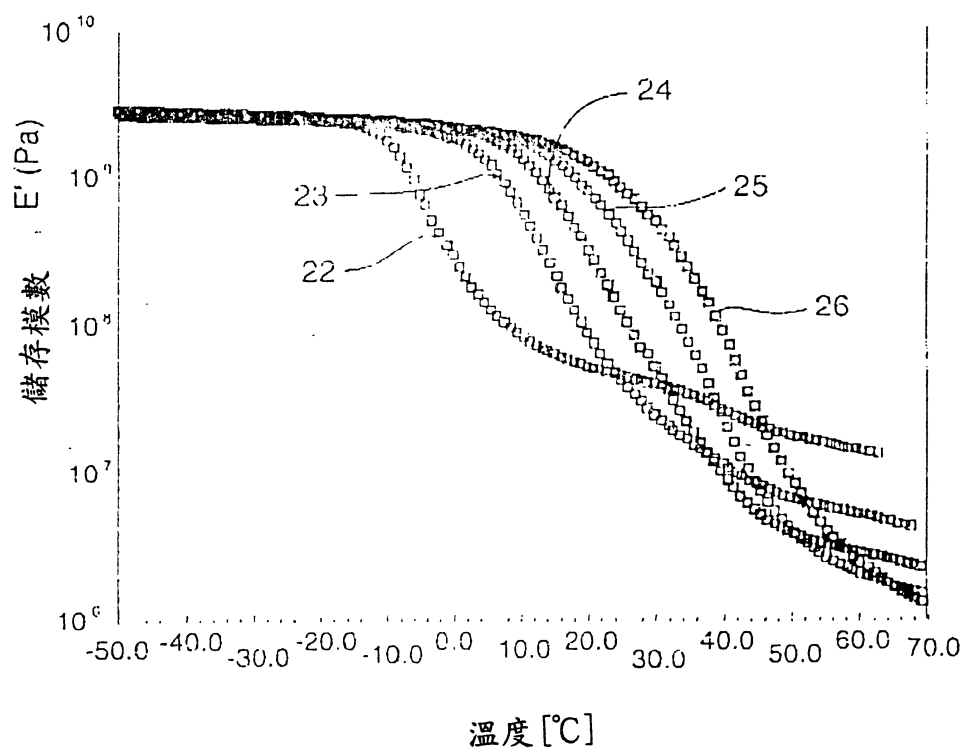


圖 2

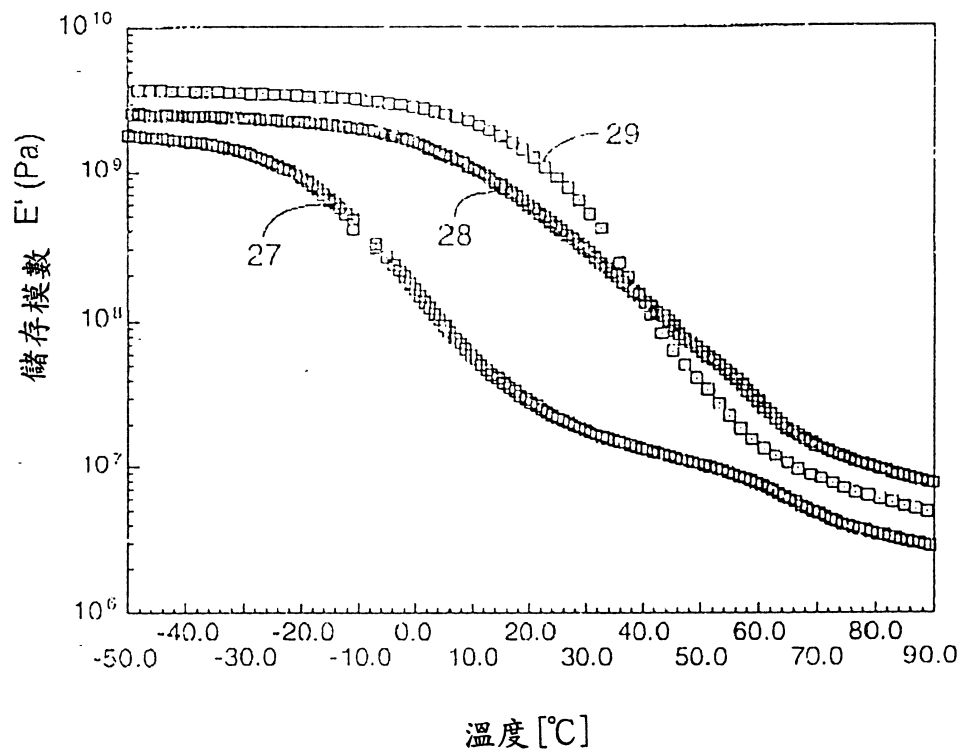


圖 2a

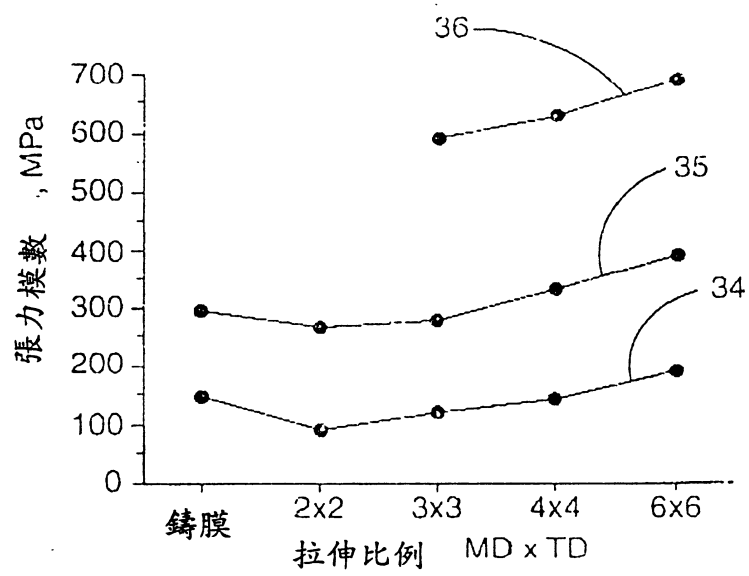


圖 3

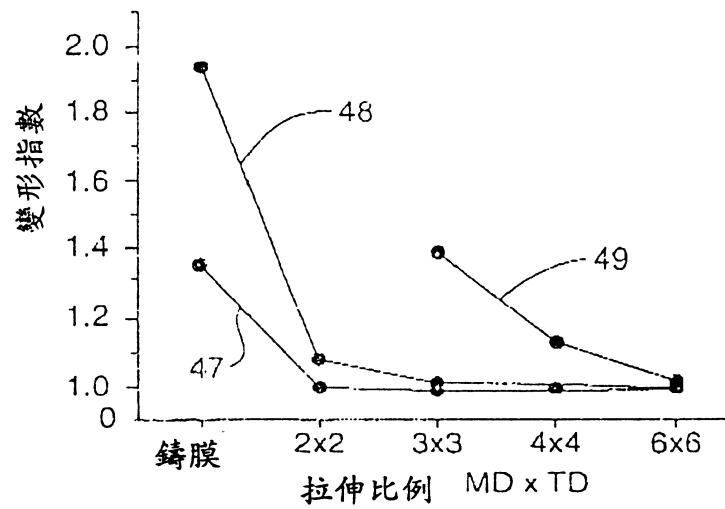


圖 4

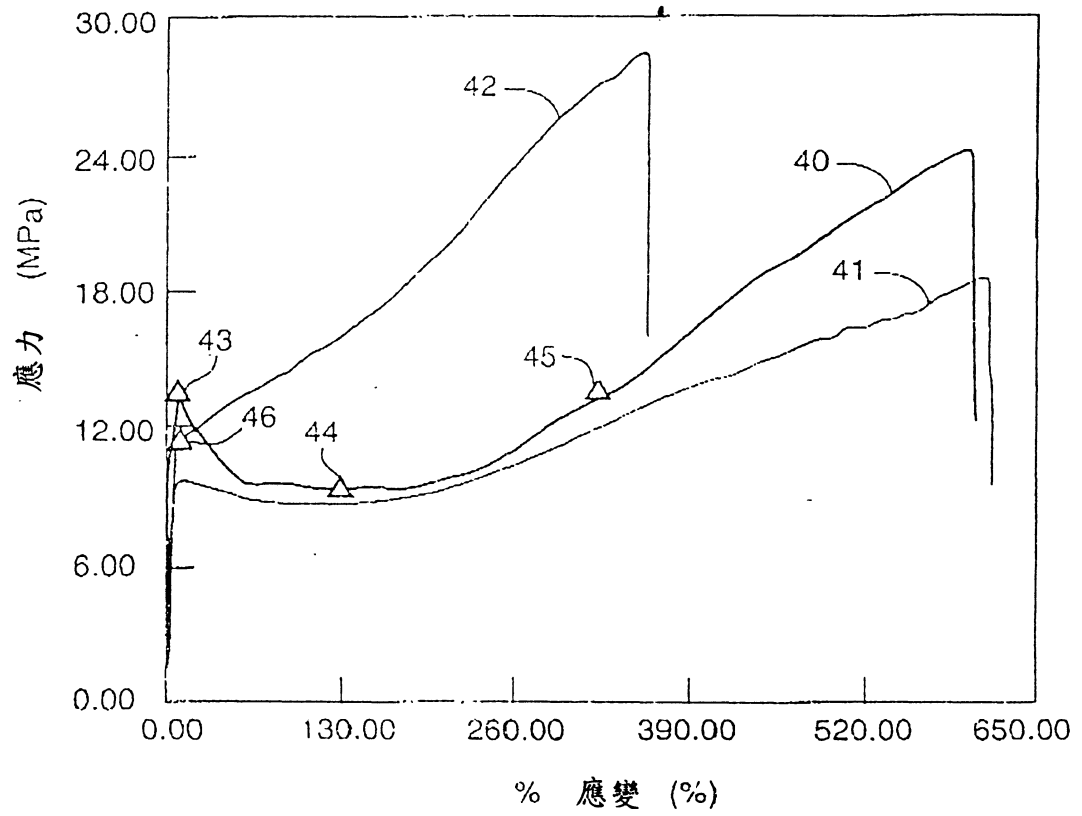


圖 4a

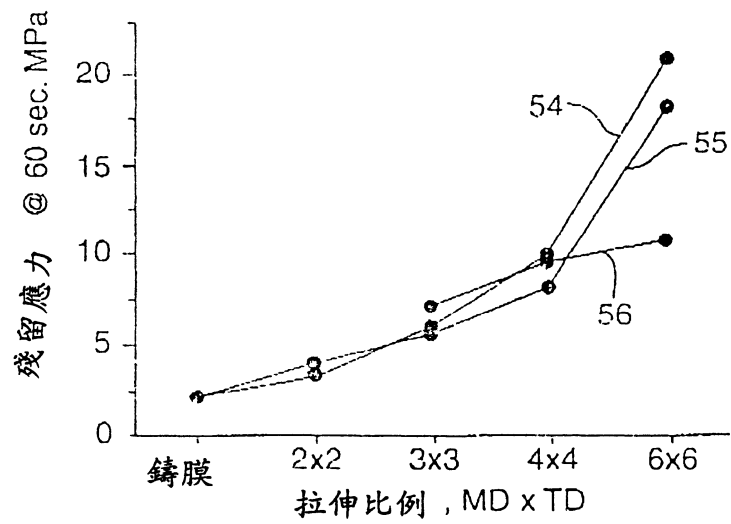


圖 5

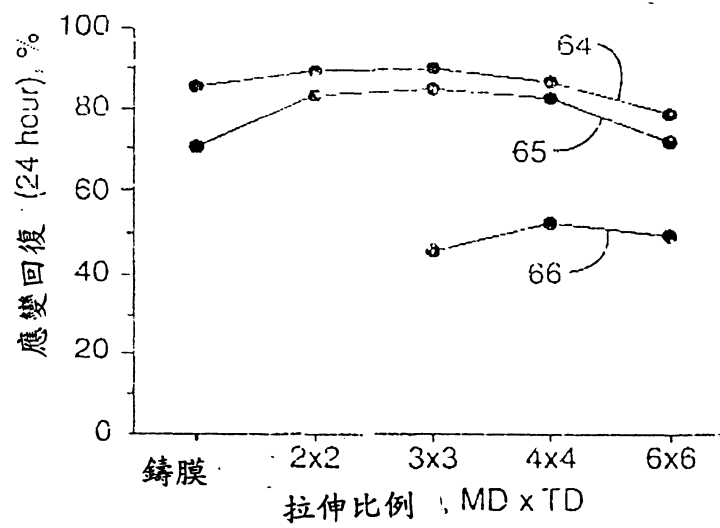


圖 6

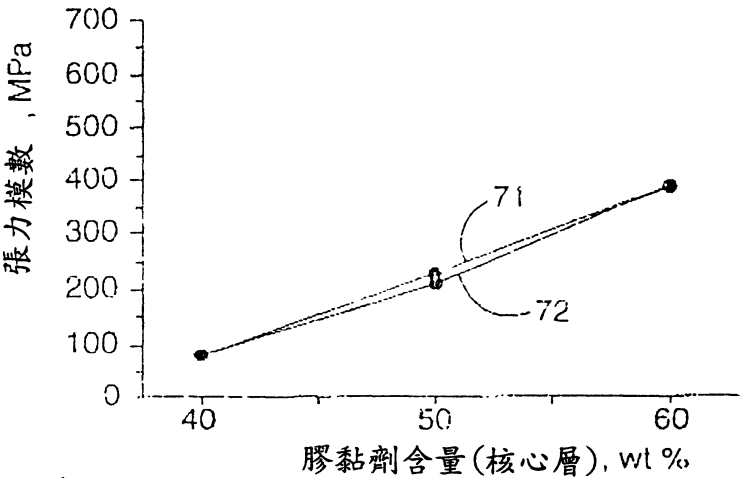


圖 7

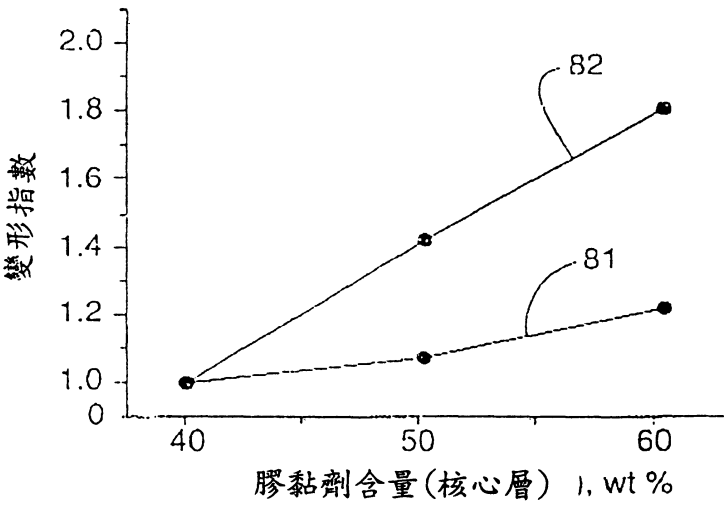


圖 8

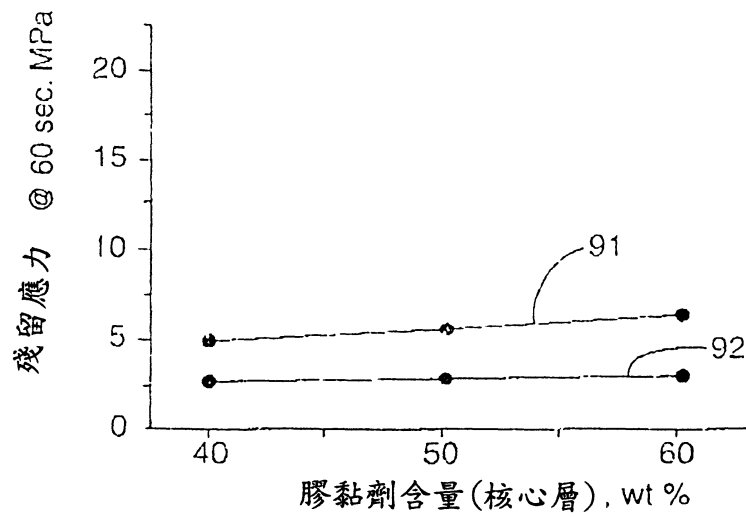


圖 9

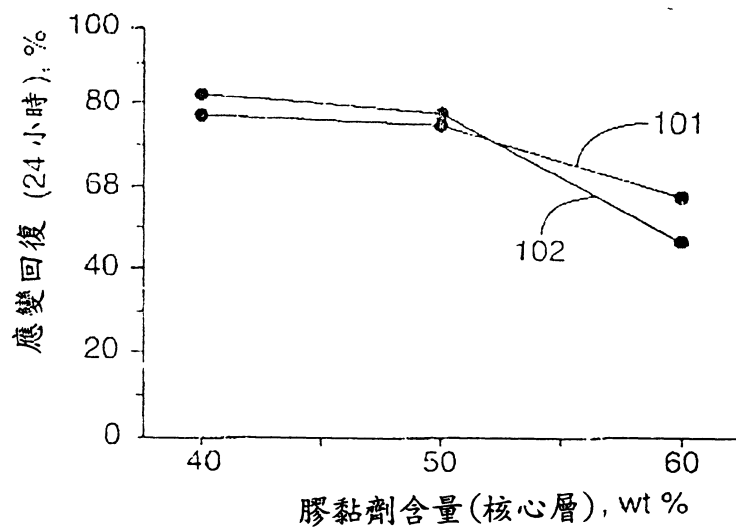


圖 10

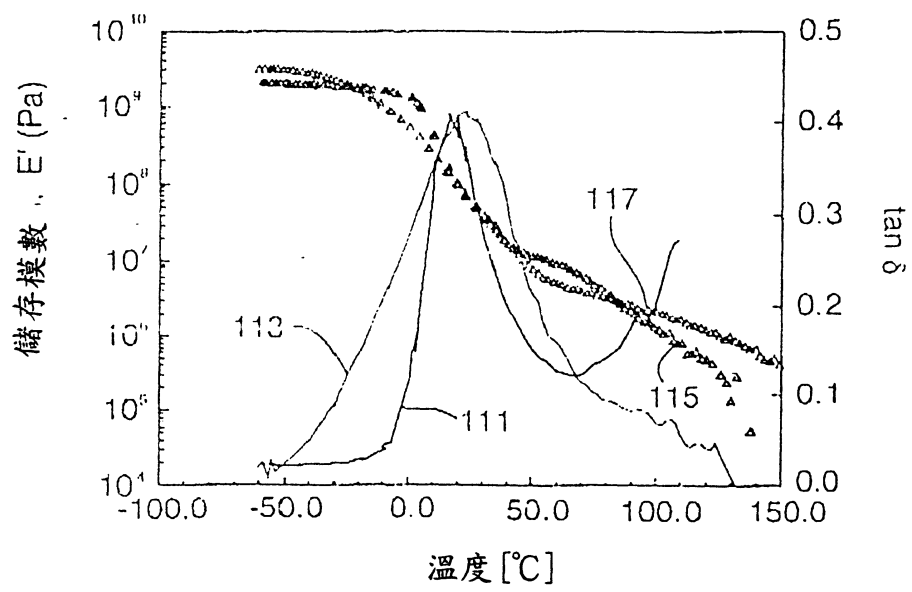


圖 11

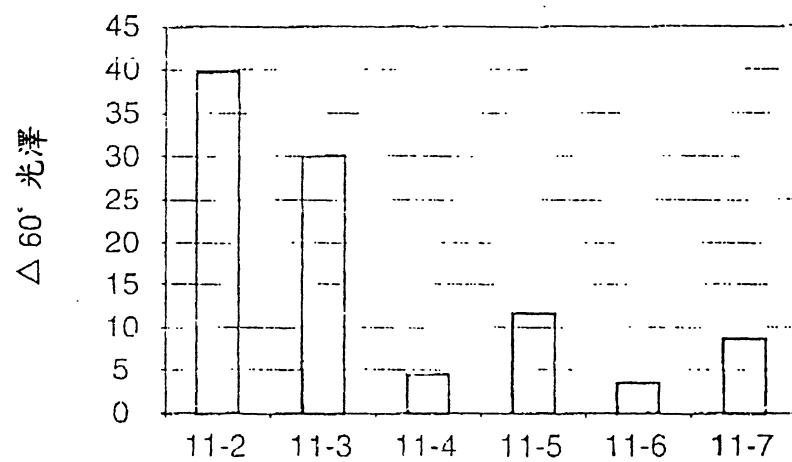


圖 12

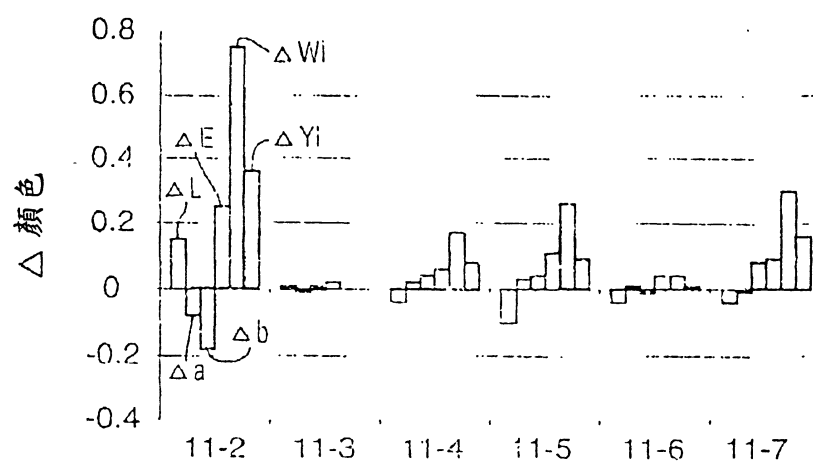


圖 13

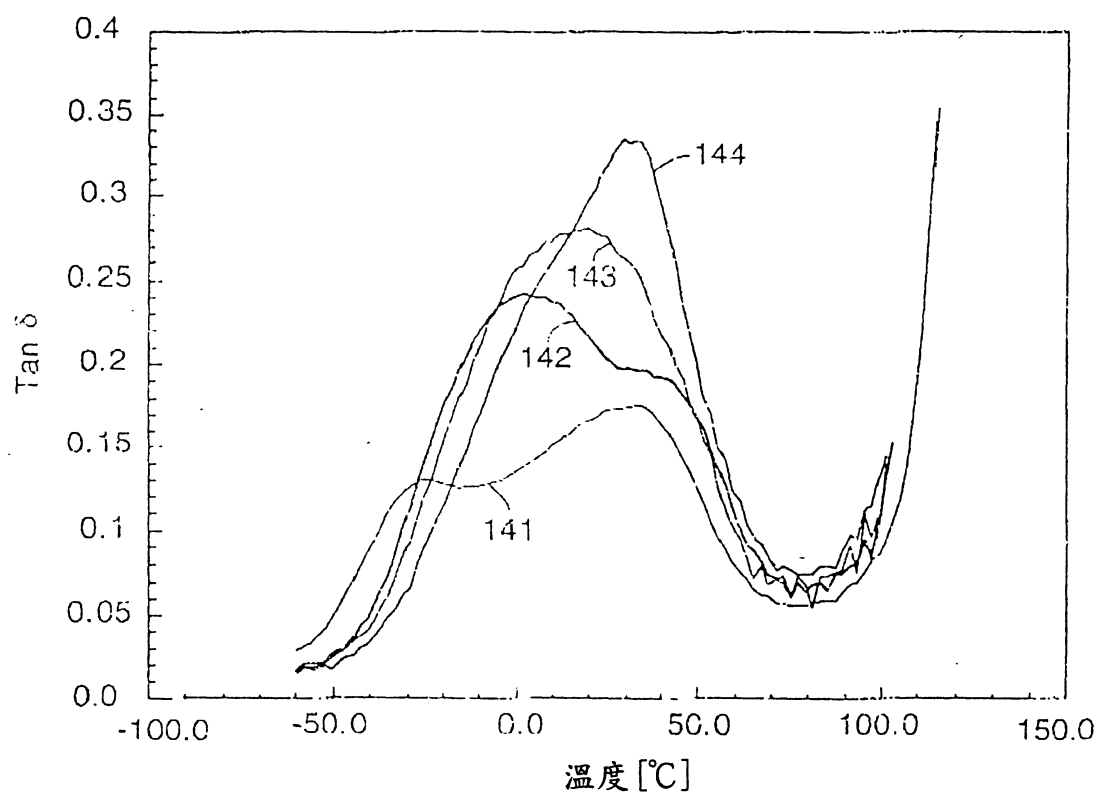


圖 14

公告本

申請日期	91. 2. 15
案 號	091102593
類 別	C08L 23/02, C08J 5/18, B32B 27/32

A4

C4

552289

中文說明書替換頁(92年1月)

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	含聚烯烴與烴樹脂之摻合物、膜及纖維，及該膜之製法
	英 文	BLEND, FILM AND FIBER CONTAINING POLYOLEFIN AND HYDROCARBON RESIN, AND METHODS FOR MAKING THE FILM
二、發明 創作人	姓 名	1. 布蘭特 甘迺迪 卡特 3. 歐賽伊 艾齊潘 巫蘇 BRANDT KENNEDY CARTER OSEI AKYEMPEM OWUSU
	國 籍	2. 邦倫 羅素 利 4. 馬克 艾德華 納皮爾拉 BUREN RUSSEL REE MARK EDWARD 1.3.4.均美國 U.S.A. 2.加拿大 CANADA
	住、居所	均美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心 3M CENTER, ST. PAUL, MINNESOTA 55144-1000, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名 稱)	美商3M新設資產公司 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心 3M CENTER, ST. PAUL, MINNESOTA 55144-1000, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	吉拉德 F. 柴爾尼維 GERALD F. CHERNIVEC

五、發明說明 (44)

摻合物(各為曲線142、143與144)之 $\tan \delta$ 峰，建議存在相分離。隨著將增量之煙樹脂加入聚烯烴，2個 $\tan \delta$ 峰瓦解成為單一對稱峰，表示生成膜之改良光學性質及降低霧狀。因此，煙樹脂可作為相容劑且抑制相分離。

本發明之各種修改及變化對熟悉此技藝者為顯而易知的，因此本發明不應限於在此所述之描述性實例。

圖示符號說明

<u>符號</u>	<u>意義</u>
12	100%聚丙烯之 $\tan \delta$ 相對於溫度之圖形
13	含30%煙樹脂之摻合物的 $\tan \delta$ 相對於溫度之圖形
14	含40%煙樹脂之摻合物的 $\tan \delta$ 相對於溫度之圖形
15	含50%煙樹脂之摻合物的 $\tan \delta$ 相對於溫度之圖形
16	含60%煙樹脂之摻合物的 $\tan \delta$ 相對於溫度之圖形
17至19	三種代表性塑化PVC樹脂之 $\tan \delta$ 相對於溫度DMA之圖形
22	100%聚丙烯之儲存模數
23	含30%煙樹脂之摻合物的儲存模數
24	含40%煙樹脂之摻合物的儲存模數
25	含50%煙樹脂之摻合物的儲存模數
26	含60%煙樹脂之摻合物的儲存模數

五、發明說明 (44a)

- 27至29 三種代表性塑化PVC樹脂之儲存模數
- 34 含40%煙樹脂之摻合物的張力模數相對於拉伸比例之圖形
- 35 含50%煙樹脂之摻合物的張力模數相對於拉伸比例之圖形
- 36 含60%煙樹脂之摻合物的張力模數相對於拉伸比例之圖形
- 40 鑄製模樣品之應力相對於應變之曲線
- 41 拉伸2×2模樣品之應力相對於應變之曲線
- 42 拉伸3×3模樣品之應力相對於應變之曲線
- 43 曲線40之觀察降伏點
- 44 曲線40之降伏應變
- 45 曲線40之拖拉應變
- 46 曲線40之反折點及視為降伏點
- 47 含40%煙樹脂之摻合物的變形指數相對於拉伸比例之圖形
- 48 含50%煙樹脂之摻合物的變形指數相對於拉伸比例之圖形
- 49 含60%煙樹脂之摻合物的變形指數相對於拉伸比例之圖形
- 54 含40%煙樹脂之摻合物的殘留應力相對於拉伸比例之圖形
- 55 含50%煙樹脂之摻合物的殘留應力相對於拉伸比例之圖形

五、發明說明 (44b)

- 56 含 60% 煙樹脂之摻合物的殘留應力相對於拉伸比例之圖形
- 64 含 40% 煙樹脂之摻合物的應變回復相對於拉伸比例之圖形
- 65 含 50% 煙樹脂之摻合物的應變回復相對於拉伸比例之圖形
- 66 含 60% 煙樹脂之摻合物的應變回復相對於拉伸比例之圖形
- 71 機械方向之張力模數相對於樹脂含量
- 72 橫向方向之張力模數相對於樹脂含量
- 81 機械方向之變形指數相對於樹脂含量
- 82 橫向方向之變形指數相對於樹脂含量
- 91 機械方向之殘留應力相對於樹脂含量
- 92 橫向方向之殘留應力相對於樹脂含量
- 101 機械方向之應變回復相對於樹脂含量
- 102 橫向方向之應變回復相對於樹脂含量
- 111 本發明多層膜之 $\text{Tan } \delta$ 相對於溫度之圖形
- 113 塑化 PVC 之 $\text{Tan } \delta$ 相對於溫度之圖形
- 115 本發明多層膜之儲存模數相對於溫度之圖形
- 117 塑化 PVC 之儲存模數相對於溫度之圖形
- 141 100% 聚烯烴之儲存模數相對於溫度之圖形
- 142 含 20% 煙樹脂之儲存模數相對於溫度之圖形
- 143 含 25% 煙樹脂之儲存模數相對於溫度之圖形
- 144 含 30% 煙樹脂之儲存模數相對於溫度之圖形

五、發明說明 (44c)

ΔL	白化/黑化色偏之測量
Δa	橘/紅色偏之測量
Δb	藍/黃色偏之測量
ΔE	由 ΔL 、 Δa 與 Δb 計算之值
$\Delta W1$	白化指數色偏之測量
$\Delta Y1$	黃化指數色偏之測量

四、中文發明摘要(發明之名稱：含聚烯烴與烴樹脂之摻合物、膜及纖維，及該膜之製法)

茲揭示一種包含聚烯烴與烴樹脂之摻合物，其中聚烯烴為半結晶且具有適當之結晶度與分子量，或聚烯烴為非晶且具有夠高之分子量，及足夠之烴樹脂存在於摻合物中，使得由摻合物製成之膜為實質上似乙烯基且非彈性。某些膜亦為柔順的、可垂吊或可對手對應地變形。

英文發明摘要(發明之名稱：BLEND, FILM AND FIBER CONTAINING POLYOLEFIN AND HYDROCARBON RESIN, AND METHODS FOR MAKING THE FILM)

A blend comprising polyolefin and hydrocarbon resin, wherein the polyolefin is semicrystalline and has a suitable degree of crystallinity and molecular weight, or the polyolefin is amorphous and has sufficiently high molecular weight, and sufficient hydrocarbon resin is present in the blend, so that a film made from the blend is substantially vinyl-like and non-elastomeric. Some of the films are also conformable, drapable or affinely deformable by hand.

六、申請專利範圍

1. 一種包含聚烯烴與烴樹脂之摻合物，其中聚烯烴為半結晶且具有適當之結晶度與分子量，或聚烯烴為非晶且具有夠高之分子量，及足夠之烴樹脂存在於摻合物中，使得由摻合物製成且老化至少7至10日具有0.05至0.1毫米厚度之膜於室溫下置於拇指與食指之間且以手彎曲或感覺，為實質上非彈性且像具類似厚度之經塑化聚氯乙烯膜樣品。
2. 根據申請專利範圍第1項之摻合物，其中膜亦為柔順的、可垂吊或可對手對應地變形。
3. 一種膜，其包含根據申請專利範圍第1或2項之摻合物。
4. 根據申請專利範圍第3項之膜，其中將膜定向。
5. 根據申請專利範圍第3項之膜，其具有小於1.1之變形指數。
6. 根據申請專利範圍第3項之膜，其具有小於1.05之形指數。
7. 根據申請專利範圍第3至6項中任何一項之膜，其中膜在膜平面之對角方向為實質上各向同性。
8. 根據申請專利範圍第3至6項中任何一項之膜，其中膜為透明的及非霧狀。
9. 根據申請專利範圍第3至6項中任何一項之膜，其為包含一或多個包含摻合物之層及一或更多個額外層之多層膜形式。
10. 根據申請專利範圍第9項之膜，其中至少一個額外層包含受墨層、黏著劑、抗刮層、或包含反光元件之層。

六、申請專利範圍

11. 根據申請專利範圍第3至6項中任何一項之膜，其中膜為可縫製，可清洗及可熔焊。
12. 一種纖維，其包含根據申請專利範圍第1或2項之摻合物。
13. 根據申請專利範圍第1或2項之摻合物，其包含至少20重量%煙樹脂。
14. 根據申請專利範圍第1或2項之摻合物，其包含至少40重量%煙樹脂。
15. 根據申請專利範圍第1或2項之摻合物纖維，其包含至少60重量%煙樹脂。
16. 根據申請專利範圍第1或2項之摻合物纖維，其包含煙樹脂及半結晶或非晶聚烯烴或其混合物之摻合物。
17. 根據申請專利範圍第16項之摻合物，其中聚烯烴包含乙烯或丙烯共聚物、及混合膠黏性聚丙烯、或其摻合物。
18. 根據申請專利範圍第17項之摻合物，其中聚烯烴包含乙烯/丁烯、乙烯/己烯、或乙烯/辛烯共聚物。
19. 根據申請專利範圍第17項之摻合物，其中聚烯烴包含乙烯或丙烯共聚物。
20. 根據申請專利範圍第3至6項中任何一項之膜，其包含至少20重量%煙樹脂。
21. 根據申請專利範圍第3至6項中任何一項之膜，其包含至少40重量%煙樹脂。
22. 根據申請專利範圍第3至6項中任何一項之膜，其包含至少60重量%煙樹脂。
23. 根據申請專利範圍第3至6項中任何一項之膜，其包含煙

六、申請專利範圍

- 樹脂及半結晶或非晶聚烯烴或其混合物之摻合物。
24. 根據申請專利範圍第23項之膜，其中聚烯烴包含乙烯或丙烯共聚物、及混合膠黏性聚丙烯、或其摻合物。
25. 根據申請專利範圍第24項之膜，其中聚烯烴包含乙烯/丁烯、乙烯/己烯、或乙烯/辛烯共聚物。
26. 根據申請專利範圍第24項之膜，其中聚烯烴包含乙烯或丙烯共聚物。
27. 根據申請專利範圍第12項之纖維，其包含至少20重量%烴樹脂。
28. 根據申請專利範圍第12項之纖維，其包含至少40重量%烴樹脂。
29. 根據申請專利範圍第12項之纖維，其包含至少60重量%烴樹脂。
30. 根據申請專利範圍第12項之纖維，其包含烴樹脂及半結晶或非晶聚烯烴或其混合物之摻合物。
31. 根據申請專利範圍第30項之纖維，其中聚烯烴包含乙烯或丙烯共聚物、及混合膠黏性聚丙烯、或其摻合物。
32. 根據申請專利範圍第31項之纖維，其中聚烯烴包含乙烯/丁烯、乙烯/己烯、或乙烯/辛烯共聚物。
33. 根據申請專利範圍第31項之纖維，其中聚烯烴包含乙烯或丙烯共聚物。
34. 根據申請專利範圍第9項之膜，其包含具有影像接受層及黏著劑層之圖形膜。
35. 根據申請專利範圍第34項之膜，其更包含影像及保護面

六、申請專利範圍

層。

36. 根據申請專利範圍第9項之膜，其包含接受層及反光元件層。
37. 根據申請專利範圍第36項之膜，其更包含光澤層。
38. 一種由根據申請專利範圍第1項之摻合物製造似塑化PVC膜之方法，其包含摻合、擠壓及視情況地將包含此摻合物之混合物定向。
39. 根據申請專利範圍第38項之方法，其中將膜充分地定向，使得其具有小於1.1之變形指數。
40. 根據申請專利範圍第38項之方法，其中將膜充分地定向，使得其具有小於1.05之變形指數。
41. 根據申請專利範圍第38至40項中任何一項之方法，其中以至少2×2之定向比例將膜雙軸定向。
42. 根據申請專利範圍第38至40項中任何一項之方法，其中藉由吹製膜管以增加管之直徑而將膜定向。
43. 根據申請專利範圍第38至40項中任何一項之方法，其中摻合物包含至少20重量%煙樹脂。
44. 根據申請專利範圍第38至40項中任何一項之方法，其中摻合物包含至少40重量%煙樹脂。
45. 根據申請專利範圍第38至40項中任何一項之方法，其中摻合物包含至少60重量%煙樹脂。
46. 根據申請專利範圍第38至40項中任何一項之方法，其更包含在膜上形成一或更多個額外層。
47. 根據申請專利範圍第38至40項中任何一項之方法，其更

六、申請專利範圍

包含將一或更多種抗氧化劑、UV吸收劑或安定劑加入混合物，使得由混合物製成之膜在長期暴露於室外條件後維持其顏色、伸長或光澤。

裝

訂

線