

發明專利說明書 200404671

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

92121709

※申請案號：92121709

※申請日期：92年08月07日

※IPC分類：B32B 23/18

壹、發明名稱：

(中) 拉伸包裝用層合薄膜

(外) ストレッチ包装用積層フィルム

貳、申請人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 三菱樹脂股份有限公司

(英) MITSUBISHI PLASTICS, INC.

代表人：(中) 1. 神尾章

(英) 1. KANO, AKIRA

地 址：(中) 日本國東京都千代田區丸之內二丁目五-二

(英) 5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

2. 姓 名：(中) 出光石油化學股份有限公司

(英) IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 富永一途

(英) 1. TOMINAGA, KAZUTO

地 址：(中) 日本國東京都墨田區橫網一丁目六-一

(英) 6-1, Yokoami 1-chome, Sumida-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 谷口浩一郎

(英) TANIGUCHI, KOUICHIROU

地 址：(中) 日本國滋賀縣長濱市三矢町五-八 三菱樹脂股份有限公
司長濱工場內

(英) c/o Mitsubishi Plastics, Inc., Nagahama Factory, 5-8,
Mitsuya-cho, Nagahama-shi, Shiga, Japan

2. 姓 名：(中) 佐佐木秀樹

(英) SASAKI, HIDEKI

地 址：(中) 日本國滋賀縣長濱市三矢町五-八 三菱樹脂股份有限公

司長濱工場内
(英) c/o Mitsubishi Plastics, Inc., Nagahama Factory, 5-8,
Mitsuya-cho, Nagahama-shi, Shiga, Japan

3. 姓 名: (中) 木島正人

(英) KIJIMA, MASATO

地 址: (中) 日本國千葉縣市原市姉崎海岸一一一

(英) 1-1, Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chiba, Japan

肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權:

【格式請依: 受理國家(地區); 申請日; 申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/08/26 ; 2002-245502 ☒ 有主張優先權

司長濱工場内
(英) c/o Mitsubishi Plastics, Inc., Nagahama Factory, 5-8,
Mitsuya-cho, Nagahama-shi, Shiga, Japan

3. 姓 名: (中) 木島正人

(英) KIJIMA, MASATO

地 址: (中) 日本國千葉縣市原市姉崎海岸一一一

(英) 1-1, Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chiba, Japan

肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權:

【格式請依: 受理國家(地區); 申請日; 申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/08/26 ; 2002-245502 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明為關於適合使用於食品包裝用之拉伸包裝用層合薄膜，特別以不含有氯之材料和不含有聚氯乙烯可塑劑之材料所構成的拉伸包裝用層合薄膜。

【先前技術】

以往，將蔬果、精緻肉、飯菜等以輕托盤承載並以薄膜覆蓋之所謂的預先包裝用之拉伸包裝用薄膜，主要已使用聚氯乙烯系之薄膜。其除了包裝效率佳、包裝加入性亦美麗等之包裝適性以外，加上即使以手指對包裝後之薄膜予以按壓等之變形亦恢復成原來的彈性恢復性優良，又，底密封性亦良好，並且於輸送陣列中難發生薄膜剝落等之商品價值不會降低之具有銷售者、消費者兩者可察見的品質優位性。

但是，近年，注視對於聚氯乙烯系薄膜焚燒時所發生之氯化氫氣體，和大量含有之可塑劑溶出等問題。因此，進行各種取化聚氯乙烯系薄膜材料之檢討，特別使用聚烯烴系樹脂所構成之拉伸包裝用薄膜已有各種提案。近年，拉伸薄膜由良好的表面特性和透明性，適度之耐熱性和材料設計之自由度、經濟性等理由而言，及活躍地進行表裏層以乙烯-醋酸乙烯酯共聚物，中間層以各種聚氯丙烯系樹脂做為主成分之二種三層構成的拉伸包裝用層合薄膜的檢討。

(2)

但是，現在所提案的各種聚丙烯系樹脂做為主成分的拉伸薄膜，其現狀為包裝作業性、包裝加工性，彈性恢復性，底密封性等之主要的包裝適性(自動機、手包裝)及亦包含經濟性之市場的綜合性評價仍未令人滿足。

先前，本發明者等人已提案於分子鏈中混合存在結晶性之分段和非晶性之分段部分之控制立體規則性的軟質聚丙烯系樹脂、或於其中具有至少一層混合石油樹脂類和其他聚丙烯系樹脂之層，且具有特定之黏彈性特性的聚烯烴系拉伸包裝用層合薄膜(例如，參照特開2000-44695號公報、特開2000-44696號公報)。

但是，特開2000-44695號公報和特開2000-44696號公報所記載之薄膜，雖然包裝作業性，包裝加工性、彈性恢復性、底密封性之特性為比先前的聚烯烴系拉伸包裝用薄膜優良，但原料丸狀物之保管安定性不夠充分(原料丸狀物於保管中和計量、輸送過程中黏著)，且關於薄膜之透明性和包裝品之彈性恢復性等則具有仍比聚氯乙烯系薄膜遜色之問題。

又，揭示使用金屬茂觸媒之具有特定立體規則性的軟質聚丙烯系樹脂和烯烴系聚合物所構成的包裝薄膜(例如，參照特開2002-47383號公報)。

但是，特開2002-47383號公報所記載之薄膜雖然做為拉伸包裝用薄膜之透明性、彈性恢復性等之特性為較良好，但該薄膜因為對於薄膜延伸的復原舉動為瞬間的，故例如使用自動包裝機的包裝中，薄膜於折入托盤底部的短暫期

(3)

間復原，且薄膜無法漂亮的伸展並發生皺褶，並具有薄膜的切割性亦不充分等之問題。

【發明內容】

發明之揭示

本發明之目的為在於提供原料丸狀物之保管安定性、包裝作業性、包裝加工性、彈性恢復性、底密封性、透明性等為佳，更且經時安定性及經濟性亦優良的非氫系拉伸薄膜。

本發明者等人為了達成前述目的而重覆致力檢討，結果經由以混合立體規則性被控制之特定的聚丙烯系樹脂和結晶性聚丙烯系樹脂及石油樹脂類的樹脂層做為中間層，且兩表面層以乙烯系聚合物做為主成分之至少三層所構成的層合薄膜，則可成功取得包裝作業性、包裝加工性、彈性恢復性、底密封性、透明性等之特性、加上薄膜之經時安定性及經濟性均優良的非氫系拉伸薄膜，並且完成本發明。

即，本發明為提供至少三層所構成的層合薄膜，兩表面層為以乙烯系聚合物(A)成分做為主成分，且中間層之至少一層為含有下述所示之(B)成分30~75重量%，(C)成分20~60重量%及(D)成分5~30重量%之樹脂組成物做為主成分之混合樹脂層所構成為其特徵之拉伸包裝用層合薄膜。

(B)成分：滿足下述①及②條件之控制立體規則性的聚丙烯系樹脂

① ^{13}C -NMR光譜所求出之中間懸垂物分率[mmmm]為0.2~0.7

(4)

② 消耗懸垂物分率 [rrrr] 和 (1-mmmm) 為滿足下述關係

$$[\text{rrrr}/(1-\text{mmmm})] \leq 0.1$$

(C) 成分：結晶熔解波峰溫度為 120℃ 以上之結晶性聚丙烯系樹脂

(D) 成分：由石油樹脂、萜烯樹脂、香豆酮-萜樹脂、松香系樹脂、及其氫化衍生物中選出至少一種之樹脂

用以實施發明之最佳形態

以下，詳細說明本發明。

本發明之拉伸包裝用層合薄膜為由兩表面層及至少一層中間層所構成之至少三層構造的層合薄膜。

此處上述表面層所用之主成分乙烯系聚合物(A)為以低密度聚乙烯、線狀低密度聚乙烯、線狀超低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯及乙烯做為主成分的共聚物，即，可列舉乙烯、與丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1，4-甲基戊烯-1、庚烯-1、辛烯-1等之碳數3~10個之 α -烯烴；醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等之乙烯酯；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等之不飽和羧酸酯；及其離聚物；共軛二烯和非共軛二烯之不飽和化合物中選出一種或二種以上之共聚單體的共聚物或多元共聚物，或其混合組成物。乙烯系聚合物中之乙烯單位含量通常為超過50重量%。

此些乙烯系聚合物(A)中，以低密度聚乙烯、線性低密度聚乙烯、線狀超低密度聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物

(5)

、 乙 烯 - 丙 烯 酸 酯 共 聚 物 及 乙 烯 - 甲 基 丙 烯 酸 酯 共 聚 物 中 選 出 至 少 一 種 乙 烯 系 聚 合 物 為 佳 。 丙 烯 酸 酯 可 列 舉 例 如 丙 烯 酸 甲 酯 、 丙 烯 酸 乙 酯 等 。 甲 基 丙 烯 酸 酯 可 列 舉 例 如 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯 、 甲 基 丙 烯 酸 乙 酯 等 。

又，上述乙烯系聚合物(A)中，醋酸乙烯酯單位含量為5~25重量%，熔體流動速率(JIS K7210，190℃，負重21.18N)為0.2-10克/10分鐘之乙烯-醋酸乙烯酯共聚物為最佳。

此處醋酸乙烯酯單位含量為未滿5重量%，則恐所得之薄膜為硬，且柔軟性和彈性恢復性降低，又，亦難表現表面黏著性。另一方面，若超過25重量%，則表面黏著性過強且易令捲取性和外觀降低。又，熔體流動速率未滿0.2克/10分鐘，則恐令擠壓加工性降低，另一方面若超過10克/10分鐘則製膜安定性降低，且厚斑和力學強度降低並易發生偏差等，故為不佳。

上述乙烯系聚合物(A)之製造方法並無特別限定，可使用公知之烯烴聚合用觸媒的公知聚合方法，其可列舉例如使用齊格勒-那塔型觸媒所代表之多重部位(multisite)觸媒和金屬茂觸媒所代表之單一部位(single site)觸媒的流漿聚合法、溶液聚合法、塊狀聚合法、氣相聚合法等、和使用自由基引發劑的塊狀聚合法等。

構成上述表面層的乙烯系聚合物(A)中，視需要可混合各種添加劑，例如抗氧化劑、防霧劑、抗靜電劑、滑劑、造核劑等。

(6)

其次，本發明層合薄膜之中間層為於兩表面層之間具有至少一層，且含有下述所示之(B)成分、(C)成分及(D)成分之樹脂組成物做為主成分的混合樹脂層所構成。

(B)成分：滿足下述①及②條件之控制立體規則性的聚丙烯系樹脂

① ^{13}C -NMR 光譜所求出之中間懸垂物分率 [mmmm] 為 0.2~0.7

② 消耗懸垂物分率 [rrrr] 和 (1-mmmm) 為滿足下述關係

$$[\text{rrrr}/(1-\text{mmmm})] \leq 0.1$$

(C)成分：結晶熔解波峰溫度為 120℃ 以上之結晶性聚丙烯系樹脂

(D)成分：由石油樹脂、萜烯樹脂、香豆酮-萜樹脂、松香系樹脂、及其氫化衍生物中選出至少一種之樹脂

(B)成分之控制立體規則性之聚丙烯系樹脂若為滿足前述範圍即可，但以中間懸垂物分率 [mmmm] 為 0.3~0.6 為佳，且消耗懸垂物分率 [rrrr] 和 (1-mmmm) 為 $[\text{rrrr}/(1-\text{mmmm})] \leq 0.08$ 為佳，以 $[\text{rrrr}/(1-\text{mmmm})] \leq 0.06$ 為更佳， $[\text{rrrr}/(1-\text{mmmm})] \leq 0.05$ 為特佳。

此處，於(B)成分之控制立體規則性的聚丙烯系樹脂中，若①中間懸垂物分率 [mmmm] 為超過 0.7，則柔軟性降低，且將組成物製膜所得之薄膜無法確保做為拉伸包裝用薄膜所要求的包裝作業性、包裝加工性、彈性恢復性、底密封性等。另一方面，於①中間懸垂物分率 [mmmm] 為未滿 0.2 之情形中，因為結晶性過度降低，故原料丸狀物易

(7)

黏著，且製膜性易降低。又，②消耗懸垂物分率 $[rrrr]$ 和 $(1-mmmm)$ 之關係 $[rrrr/(1-mmmm)]$ 若超過0.1，則原料丸狀物發黏並且成為保管中黏著的原因。

將本發明所用(B)成分之控制立體規則性之聚丙烯系樹脂予以特定之中間懸垂物分率 $[mmmm]$ 為指根據A.Zambelli等在「Macromolecules, 6, 925(1973)」所提案之方法，由 ^{13}C -NMR光譜之甲基訊號所測定之聚丙烯分子鏈中之懸垂物的中間分率。其愈大，則意指立體規則性愈高。

相同地，消耗懸垂物分率 $[rrrr]$ 為指聚丙烯分子鏈中之懸垂物單位的消旋分率。 $[rrrr/(1-mmmm)]$ 為由上述懸垂物單位之分率所求出，為表示丙烯聚合物之立體規則性分佈之均勻度的指標。此值若變大，則立體規則性分佈變廣，如使用現存觸媒系所製造之先前的聚丙烯般，為高立體規則性聚丙烯(PP)與非晶性聚丙烯(APP)的混合物，意指黏度增加且製膜性惡化並且令透明性降低。

本發明所用之(B)成分之控制立體規則性的聚丙烯系樹脂若為滿足前述特定要件①及②者即可，且令丙烯以外之共聚單體以2重量%以下之比例共聚者亦無妨。共聚單體可列舉乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基戊烯-1，1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等，亦可使用彼等一種或二種以上進行共聚所得的共聚物。

還有，前述之控制立體規則性之聚丙烯系樹脂可僅單

(8)

獨使用一種、或組合使用二種以上。又，其熔體流動速率(MFR)(JIS K7210、230℃、21.18N負重)通常使用0.4~20克/10分鐘，較佳為0.5~10克/10分鐘。

本發明所用(B)成分之控制立體規則性之聚丙烯系樹脂的製造方法，若為滿足前述①及②之要件者即可，並無特別限定。例如，以透過2個交聯基形成交聯構造之過渡金屬化合物與助觸媒組合所得的金屬茂觸媒使用於令丙烯聚合或共聚之公知方法(參照WO99/67303)則可較佳製造。

其次，(C)成分之結晶性聚丙烯系樹脂為結晶熔解波峰溫度為120℃以上，較佳為130℃~165℃的結晶性聚丙烯系樹脂。兩表面層使用乙烯系聚合物(A)成分做為主成分，且於中間層混合結晶熔解波峰溫度為120℃以上的結晶性聚丙烯系樹脂，則可令高溫側之熱封溫度範圍變廣。結晶熔解波峰溫度未滿120℃之情形中，熱封溫度範圍小，變成難以取得安定且充分的熱封溫度範圍。又，使用差示掃描熱量計所測定之中間層全體的結晶熔解波峰溫度為比兩表面層更高20℃以上為佳，且以更30℃以上為更佳，特別以高50℃以上為佳。兩表面層與中間層之結晶熔解波峰溫度差未滿20℃，則熱封溫度之寬度變窄，故難以取得實用的熱封特性，且於熱封時易呈現空穴。

此處結晶熔解波峰溫度為120℃以上之結晶性聚丙烯系樹脂可列舉丙烯之單聚物或與可和丙烯共聚之單體的無規共聚物或分段共聚物。但，彼等之立體構造並無特別限制，可為全同立構、無規立構、間同立構或彼等混合存在之

(9)

構造的聚合物亦無妨。可共聚之其他單體可列舉乙烯和1-丁烯、1-己烯、4-甲基戊烯-1-、1-辛烯等之碳數4~12個的 α -烯烴及二乙烯基苯、1,4-環己二烯、二環戊二烯、環辛二烯、亞乙基原冰片烯等之二烯類，但亦可將彼等之二種以上予以共聚。於本發明中，以乙烯為佳。此處，無規共聚物可列舉丙烯-乙烯無規共聚物和丙烯-乙烯-丁烯-1-共聚物等，分段共聚物可列舉丙烯-乙烯分段共聚物和反應型之聚丙烯系彈性體等，具體的商品可列舉出光石油化學(株)之商品名「出光TPO」、(株)Tokuyama之商品名「P.E.R」、Thiso(株)之商品名「NEWCON」、Montel Asudike Sunrise(株)之商品名「Catalloy(Adsyl、Adflex)」、住友化學工業(株)之商品名「EXCELLEN EPX」、三菱化學(株)之商品名「Zelas」等。

其中，由透明性、耐熱性、經濟性等之觀點而言，以丙烯-乙烯無規共聚物、丙烯-乙烯-丁烯-1共聚物為適於使用，且由低溫特性之改良、柔軟性、透明性等之觀點而言，以反應型之聚丙烯系彈性體為適於使用。

還有，此些結晶性聚丙烯系樹脂可僅單獨使用一種、或組合使用二種以上。又，其熔體流動速率(MFR)(JIS K7210、230℃、21.18N負重)通常使用0.4~20克/10分鐘、較佳為0.5~10克/10分鐘者。

(D)成分為由石油樹脂、萜烯樹脂、香豆酮-茛樹脂、松香系樹脂、及其氫化衍生物中選出至少一種樹脂(以下，記述為「石油樹脂類」)。此類(D)成分於更加提高薄膜

(10)

黏度和切割性、折入底部安定性等之包裝適性及透明性之目的中可有效作用。此處，石油樹脂為環戊二烯或其二聚物所得之脂環式石油樹脂和C₉成分所得之芳香族石油樹脂、或脂環式與芳香族石油樹脂的共聚系石油樹脂，萜烯樹脂為由 β -蒎烯所得之萜烯樹脂和萜烯-苯酚樹脂，又，松香系樹脂可例示橡膠松香、木松香等之松香樹脂、以甘油和季戊四醇等予以改質的酯化松香樹脂等。上述石油樹脂類由色調和熱安定性、相溶性方面而言，以使用氫化衍生物為佳。又，該石油樹脂類主要為根據分子量而取得具有各種軟化溫度之物質，且以軟化溫度為100~150℃，較佳為110~140℃者為適於使用。具體而言，可使用三井化學(株)之商品名「Hylet」、Petrodine、荒川化學工業(株)之商品名「Alcon」、Yasuhara Chemical(株)之商品名「Clearon」、出光石油化學(株)之商品名「Imab」、Tonex(株)之商品名「Escoletsu」等之市售品。

其次，構成中間層之混合樹脂層為含有前述(B)成分30~75重量%，較佳為40~50重量%，(C)成分20~60重量%，較佳為25~50重量%及(D)成分5~30重量%，較佳為10~20重量%之比例的樹脂組成物做為主成分之層。

此處，若(B)成分之含量為未滿30重量%，或(C)成分之含量為超過60重量%，則本發明主旨之控制立體規則性的聚丙烯系樹脂特性稀薄，且所得薄膜之彈性恢復性和柔軟性易降低。另一方面，若(B)成分含量為超過75重量%，(C)成分含量為未滿20重量%，則所得薄膜易過為柔軟

(11)

且無黏度，切割性降低，耐熱性不夠充分且難取得實用的熱封特性。更且，若(D)成分之石油樹脂類含量為超過30重量%，則機械強度和低溫特性降低且易令薄膜破裂，經時於表面析出石油樹脂類作成捲取物時易發生薄膜彼此間黏著等問題。另一方面，若(D)成分之石油樹脂類含量為未滿5重量%，則對於所得薄膜之延伸的復原舉動為瞬時性，例如，於使用自動包裝機之包裝中，薄膜於折入托盤底部的短暫期間復原，且薄膜無法漂亮的伸展並易發生皺褶等問題。由此，(D)成分之石油樹脂類的適當含量為10~20重量%。

本發明之拉伸包裝用層合薄膜若將表裏層以(H)層、中間層以(M)層簡述，則由(H)/(M)/(H)至少三層構成所組成，但中間層視用途和目的等亦可存在二層以上。例如，可具有(H)/(M₁)/(M₂)/(H)等之層構成。

又，本發明之拉伸包裝用層合薄膜為令層合薄膜全體以動態黏彈性測定之周波數10Hz、以溫度20℃測定之貯藏彈性率(E')為 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa} \sim 5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 、損失正切($\tan \delta$)為在0.2~0.8之範圍為佳。

此處，所謂損失正切($\tan \delta$)為指損失彈性率(E'')相對於貯藏彈性率(E')的比，即損失正切($\tan \delta = E''/E'$)，於此值為高的溫度區域中，材料的損失彈性率(E'')，即黏彈性特性中之黏性參與率為大。經由評價此 $\tan \delta$ 值及顯示高值之溫度區域，則可做為判斷使用拉伸薄膜之以手包裝和自動機之各種包裝步驟中之薄膜的應力緩和舉動等的大致

(12)

標準。

此處，貯藏彈性率(E')若未滿 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ ，則柔軟且對於變形的應力變得過小，故作業性差，且包裝品之薄膜亦未展開，難以適於做為拉伸薄膜。另一方面， E' 若超過 $5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ ，則變成硬且難延伸的薄膜，易發生托盤變形和壓垮。 E' 之更佳範圍為 $8.0 \times 10^7 \text{ Pa} \sim 3.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 。又， $\tan \delta$ 若未滿 0.2，則對於薄膜延伸的復原舉動為瞬間性的，故將薄膜折入托盤底部為止之短暫期間，薄膜為復原，令薄膜無法漂亮的伸展並發生皺褶。又，底部的熱封狀態亦於拉伸包裝之情況難因熱而充分融黏，故包裝後，於輸送中或陳列中易立刻發生底部密封的剝離。又， $\tan \delta$ 若超過 0.8，則雖包裝加工性良好，但顯示出塑性變形，包裝品對於外力的伸展過弱，經由於輸送中或陳列中的重量等，使得托盤上面的薄膜易鬆弛，商品價值易降低。於自動包裝之情形中，因為於縱方向上易延伸，故易發生卡盤不良等問題。 $\tan \delta$ 之特佳範圍為 0.30~0.60。

又，在不損害本發明目的之範圍中，於中間層亦可疊層插入其他層(視為S層)，例如，回收性樹脂層，且亦可疊層插入其他熱塑性樹脂層，例如，用以賦予阻氧性的聚醯胺樹脂、乙烯-乙烯醇共聚物、聚酯樹脂等。更且，為为了提高層間的接黏液度，故亦可疊層插入接黏劑和接黏性樹脂層。

還有，本發明之拉伸包裝用薄膜為具有二層以上之(H)層、(M)層、(S)層等之層構造之情形中，二層以上之

(13)

(H)層、(M)層、(S)層等之各層的樹脂組成等可為相同或相異均可。

還有，一般而言，本發明之薄膜厚度為使用通常之拉伸包裝用薄膜之範圍，即以 $8\sim 30\mu\text{m}$ 左右，代表性為 $10\sim 20\mu\text{m}$ 左右之範圍。又，於層合薄膜中，前述混合樹脂層之厚度相對於全體厚度之比，通常為 $0.2\sim 0.9$ ，較佳為 $0.3\sim 0.8$ ，具體而言以 $5\sim 20\mu\text{m}$ 為做為拉伸包裝用薄膜之各特性及經濟性方面而言為佳。

本發明之薄膜為經由將材料由擠壓機熔融擠出，並且以吹塑成形或T型板成形予以成形為薄膜狀即可取得。層合薄膜為有利於使用多數的擠壓機以多層型板予以共同擠出。實用上，將材料樹脂由環狀型板熔融擠出並且進行吹塑成形為佳，此時之發泡比(氣泡直徑/型板直徑)為4以上為佳，且特別以 $5\sim 7$ 之範圍為適當。此時之冷卻方法可為來自試管外面予以冷卻之方法、來自試管外、內面兩面予以冷卻之方法之任一種均可。更且，將此處所得之薄膜於樹脂結晶化溫度以下加熱，並且利用噴嘴滾筒間的速度差，於薄膜之縱方向上延伸 $1.2\sim 5$ 倍左右，或於薄膜之縱橫兩方向上雙軸延拉 $1.2\sim 5$ 倍左右亦可。藉此，可進行切割性的改良和熱收縮性的賦與。

對本發明之薄膜，在不超過本發明主旨之範圍下，例如為了賦與修剪流失等所發生的回收性樹脂和防霧性、抗靜電性、滑動性、自我黏著性等性能，乃可於表面層及/或混合樹脂層中適當配合如下列的各種添加劑。

(14)

此處，各種添加劑例如為碳數1~12個，較佳為1~6個之脂族醇類、與碳數為10~22個，較佳為12~18個脂肪酯之化合物的脂族醇系脂肪酸酯，具體而言，為單甘油油酸酯、多甘油油酸酯、甘油三蓖麻醇酸酯、甘油乙醯蓖麻醇酸酯、多甘油硬脂酸酯、多甘油月桂酸酯、甲基乙醯蓖麻醇酸酯、乙基乙醯蓖麻醇酸酯、丁基乙醯蓖麻醇酸酯、丙二醇油酸酯、丙二醇月桂酸酯、季戊四醇油酸酯、聚乙二醇油酸酯、聚丙二醇油酸酯、山梨糖醇酐油酸酯、山梨糖醇酐月桂酸酯、聚乙二醇山梨糖醇酐油酸酯、聚乙二醇山梨糖醇酐月桂酸酯等，及，聚伸烷基醚多元醇，具體而言，為聚乙二醇、聚丙二醇等，更且，令烯烴系油等選出之至少一種化合物，相對於構成各層之樹脂成分100重量份，配合0.1~12重量份，適當為1~8重量份為佳。

【實施方式】

實施例

以下，以實施例更加詳細說明本發明，但本發明並非受到彼等所限制。還有，關於本說明書中所示之薄膜及其材料的各種測定值及評價為如下進行。此處，將薄膜由擠壓機流出方向稱為縱方向，其垂直方向稱為橫方向。

(1)中間懸垂物分率[mmmm]、消旋懸垂物分率[rrrr]

使用日本電子(株)製之JNM-GSX-270(^{13}C -核磁共振周波數67.8MHz)，並以下列條件測定。

測定型式： ^1H -完全脫偶合(decoupling)

(15)

脈衝寬度：8.6微秒

脈衝重覆時間：30秒鐘

積算回數：7,200回

溶劑：鄰二氯苯/重苯之混合溶劑(80/20容量%)

試料濃度：100毫克/1毫升溶劑

測定溫度：130℃

此處各個懸垂物分率為根據 ^{13}C -核磁共振光譜之甲基區域中所測定的分裂波峰而求出。又，甲基區域的訊號歸屬為根據A.Zambelli等人(Macromolecules 8,687, (1975))。

(2)(C)成分之結晶熔解波峰溫度(T_m)

使用Perkin Elmer公司製DSC-7，根據JIS K7121測定。還有，(B)成分 T_m 之測定方法為記載於製造例1。

(3)25%伸長時應力

由縱方向及橫方向分別切出120mm×20mm之短長方狀薄膜試驗片，並以卡盤間40mm、拉伸速度200mm/分鐘拉伸，測定25%延伸時的應力(MPa)。

(4)貯藏彈性率(E')，損失正切($\tan \delta$)

使用IT計測控制(株)製黏彈性測定裝置DVA-200，對於薄膜之橫方向，以振動周波數10Hz，升溫速度3℃/分鐘並由-50℃測定至150℃為止，且由所得之數據以溫度20℃之值表示。

(16)

(5)原料丸狀物保管性

將貯存槽中保管的原料以附有金屬管嘴的軟管(內徑50mm)予以送風吸引，並且以下述基準評價輸送至計量器時之不適。

◎：完全無問題

○：空氣輸送稍微不安定

△：黏著且於輸送和計量上發生障礙

x：經時性地完全凝固

(6)包裝機適性

使用寬度350mm的拉伸薄膜，並以自動包裝機((株)ISHIDA製ISHIDA Wmin ZERO1)包裝成發泡聚苯乙烯托盤(長度200mm、寬150mm、高度30mm)，且評價表2所示之項目。

(7)彈性恢復性

將(6)包裝機適性之評價所使用的發泡聚苯乙烯托盤(長度200mm、寬150mm、高度30mm)以(6)同樣之方法包裝，並將此包裝體托盤之中央部分以半球形之棒(半徑10mm)將前端以200mm/分鐘之速度押入，並以相同之速度進行將棒拉起的操作。改變押入深度，評價將棒拉起後1分鐘後之薄膜上殘留的押下痕跡，求出押下痕跡完全消失的最大押入深度，(◎)表示超過25mm、(○)表示20~25mm

(17)

、(△)表示未滿15~20mm、(x)表示未滿15mm。

(8)透明性(Haze)

根據ASTM D1003，以霧度計測定所得之薄膜，(◎)表示未滿1.5%、(○)表示1.5~未滿2.0%、(△)2.0~未滿2.5%、(x)表示2.5%以上。

(9)薄膜高溫保管安定性

將所得薄膜之捲取物於溫度50℃，相對濕度60%條件之恆溫室中保管20日，並以下列基準評價其後的回捲性。

◎ …… 完全無問題

○ …… 雖然實用上無問題但稍微剝離嚴重

△ …… 剝離嚴重且有實用上問題

x …… 無法鬆捲

製造例1

(1)觸媒之調製及低結晶性聚丙烯之製造

錯合物之合成

二氯化(1, 2'-二甲基伸甲矽烷基)(2, 1'-二甲基伸甲矽烷基)-雙(3-三甲基甲矽烷基甲基茛基)鋨之合成

於施嫩克(Schlenk)瓶中將(1, 2'-二甲基伸甲矽烷基)(2, 1'-二甲基伸甲矽烷基)-雙(茛)之鋰鹽3.0克(6.97毫莫耳)溶解於四氫呋喃(THF)50毫升，並冷卻至-78℃。將碘甲基三甲基矽烷2.1毫升(14.2毫莫耳)慢慢滴下且於室溫攪拌12小時。蒸除溶劑且加入乙醚50毫升並以飽和氯化銨溶液予以洗淨。

(18)

分液後，將有機相乾燥且除去溶劑取得(1, 2'-二甲基伸甲矽烷基)(2, 1'-二甲基伸甲矽烷基)-雙(3-三甲基甲矽烷基甲基茛)3.04克(5.88毫莫耳)。(產率84%)。

其次，於氮氣流下，於施嫩克瓶中放入前述所得之(1, 2'-二甲基伸甲矽烷基)(2, 1'-二甲基伸甲矽烷基)-雙(3-三甲基甲矽烷基甲基茛)3.04克(5.88毫莫耳)和乙醚50毫升，並將其中冷卻至 -78°C 且加入n-BuLi(己烷溶液1.54莫耳/升)7.6毫升(11.7毫莫耳)後，於室溫下攪拌12小時。蒸除溶劑，所得之固體以己烷40毫升洗淨則可令鋰鹽以醚加成體型式取得3.06克(5.07毫莫耳)(產率73%)。以 $^1\text{H-NMR}$ (90MHz, THF- d_8)測定之結果為 δ 0.04(s, 18H, 三甲基甲矽烷基), 0.48(s, 12H, 二甲基伸甲矽烷基), 1.10(t, 6H, 甲基), 2.59(s, 4H, 亞甲基), 3.38(q, 4H, 亞甲基), 6.2~7.7(m, 8H, Ar-H)。氮氣流下將前述所得之鋰鹽溶解於甲苯50毫升中。冷卻至 -78°C ，並對其滴下預先冷卻至 -78°C 之四氯化鋅1.2克(5.1毫莫耳)的甲苯(20毫升)懸浮液。滴下後，於室溫攪拌6小時。蒸除此反應溶液的溶劑。將所得之殘渣由二氯甲烷中予以再結晶化，取得二氯化(1, 2'-二甲基伸甲矽烷基)(2, 1'-二甲基伸甲矽烷基)-雙(3-三甲基甲矽烷基甲基茛)鋅0.9克(1.33毫莫耳)(產率26%)。以 $^1\text{H-NMR}$ (90MHz, CDCl_3)之測定結果為 δ 0.0(s, 18H, 三甲基甲矽烷基), 1.02, 1.12(s, 12H, 二甲基伸甲矽烷基), 2.51(dd, 4H, 亞甲基), 7.1~7.6(m, 8H, Ar-H)。

(19)

丙烯之聚合

於附有攪拌機、內容積250公升之不銹鋼製反應器中，將正-庚烷37.4升/小時、三異丁基鋁(日本ALKYL ALLMI公司製)19毫莫耳/小時，甲基鋁啞烷(ALUBEMAL公司製)13.6毫莫耳/小時，及前述所得之二氯化(1，2'-二甲基伸甲矽烷基)(2，1'-二甲基伸甲矽烷基)-雙(3-三甲基甲矽烷基甲基茛基)鋁13.6微莫耳/小時連續供給。又，將氣相部之氫/丙烯體積比保持於0.05，反應器內之全壓保持於0.8MPaG般連續供給丙烯和氫。以溫度60℃，滯留時間90分鐘，連續進行聚合，生成低結晶性聚丙烯。

後處理

於所得之聚合溶液中，相對於其中所含的聚合物，加入苯酚系抗氧化劑，「Irganox 1010」(Ciba Specialty Chemicals公司製)500ppm及磷系抗氧化劑「Irgafos 108」(Ciba Specialty Chemicals公司製)1,000ppm，並且將內藏Platefin型聚合物加熱器的閃蒸器使用二段，以套管溫度220℃予以熔融急速蒸發，除去溶劑。

(2)造粒體之製造

將急速蒸發後之熔融樹脂(樹脂溫度200℃)以齒輪泵予以擠出，並使用附有迴轉罐式固液分離裝置之水分阻斷器(PASC-21-HS型，田邊塑膠機械公司製)進行造粒。被切斷之樹脂片到達固液分離機為止的時間(造粒體之水中滯

(20)

留時間)爲經由調整連結水中阻斷器和固液分離裝置之連結管長度而設定。此時造粒體之水中滯留時間爲4秒鐘，水溫爲20℃。如此處理，取得低結晶性聚丙烯造粒體。

此低結晶性聚丙烯造粒體爲 $[mmmm]=0.45$ 、 $[rrrr]=0.024$ 、 $[rrrr/(1-mmmm)]=0.044$ 、 $MER=7.3$ 克/10分鐘、 $T_m=81^{\circ}C$ 。

還有，上述 T_m 爲根據下述方法測定。

使用差示掃描型熱量計(Perkin Elmer公司製，DSC-7)，將試料10毫克於氮環境氣體下以230℃熔融3分鐘後，以1℃/分鐘降溫至-40℃爲止。更且，以-40℃保持3分鐘後，以10℃/分鐘升溫所得之熔融吸熱曲線之最大波峰的峰頂視爲熔點(T_m)。

[實施例1]

(B)成分

控制立體規則性之軟質聚丙烯系樹脂(製造例1所得之低結晶性聚丙烯造粒體，以下簡述爲FPP)：50重量%

(C)成分

丙烯-乙烯無規共聚物(乙烯單位含量4莫耳%， $MFR=1.3$ 克/10分鐘、 $T_m=147^{\circ}C$ ，以下簡述爲「RPP」)：30重量%

(D)成分

(21)

氫化石油樹脂(軟化溫度 125°C ，荒川化學工業(株)製，Alcon P125，以下簡述為「氫化石油樹脂」): 20重量%。

將以上三成分所構成之混合樹脂組成物以中間層厚度 $8.6\mu\text{m}$ ，於其兩面將做為(A)成分之EVA(醋酸乙烯酯單位含量15重量%， 190°C ，負重 21.18N 中之 $\text{MFR}=2.0\text{克}/10\text{分鐘}$)100重量份中熔融混煉做為防霧劑之二甘油油酸酯3.0重量份的組成物層分別以 $1.6\mu\text{m}$ 般，以環狀三層型板溫度 190°C ，發泡比6.0予以共同擠壓吹塑成形，取得總厚度 $12\mu\text{m}(1.6\mu\text{m}/8.8\mu\text{m}/1.6\mu\text{m})$ 的薄膜。

[實施例2]

除了將實施例1之中間層使用的三種樹脂混合比率變更成

(B)成分	55重量%
(C)成分	35重量%
(D)成分	10重量%

以外，同實施例處理取得總厚度 $12\mu\text{m}(1.6\mu\text{m}/8.8\mu\text{m}/1.6\mu\text{m})$ 的薄膜。

[比較例1]

除了將實施例1之中間層使用的三種樹脂混合比率變更成

(B)成分	70重量%
-------	-------

(22)

(C)成分 30重量 %

(D)成分 0重量 %

以 外 ， 同 實 施 例 1 處 理 取 得 總 厚 度 12 μ m (1.6 μ m/8.8 μ m/1.6 μ m)的 薄 膜 。

[比較例 2]

除了使用立體規則性被控制的軟質聚丙烯系樹脂(丙烯單位含量：100莫耳%、[mmmm]=0.445、[rrrr]=0.123、[rrrr/(1-mmmm)]=0.222、MFR=6克/10分鐘、Tm=158℃、Huntsman Polymer Corporation製，REX flexfpo W110，以下簡述為「FPO」代替實施例1中間層所使用的(B)成分以外，同實施例1處理取得總厚度12 μ m(1.6 μ m/8.8 μ m/1.6 μ m)的薄膜。

[比較例 3]

除了將實施例1之中間層使用的三種樹脂混合比率變更成

(B)成分 35重量 %

(C)成分 30重量 %

(D)成分 35重量 %

以 外 ， 同 實 施 例 1 處 理 取 得 總 厚 度 12 μ m (1.6 μ m/8.8 μ m/1.6 μ m)的 薄 膜 。

[比較例 4]

(23)

對於市售之聚氯乙烯拉伸薄膜(厚度 $15\mu\text{m}$ ，以下簡述為「PVC」)進行評價。

此些薄膜之特性、性能之測定評價結果示於表1。

(24)

表 1

中間層配合(重量份)		實 施 例		比 較 例			
		1	2	1	2	3	4
FPP		50	55	70		35	PVC
FPO					50		
RPP		30	35	30	30	30	
氮化石油樹脂		20	10		20	35	
25%伸張時	縱方向	7.65	7.65	7.36	10.79	6.37	11.77
應力(MPa)	橫方向	5.88	6.08	5.88	7.36	4.41	5.88
貯藏彈性率(E')(x108Pa)		2.5	1.7	1.5	2.8	1.5	1.9
損失正切(tanδ)(-)		0.33	0.3	0.12	0.25	0.3	0.35
原料丸狀物保管性		◎	◎	◎	△	◎	-
包裝機適性							
切割性		◎	○	△	◎	◎	◎
包裝皺褶		◎	◎	△	○	△	○
底密封性	底部折入安定性	◎	○	×	○	○	◎
耐破裂性	熱封性	◎	◎	◎	◎	△	-
彈性恢復性(最大押入深度)		○	○	○	△	△	◎
透明性(霧值)(%)	22mm	◎	23mm	25mm	18mm	16mm	28mm
薄膜	1.2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
高溫保管安定性	◎	◎	◎	◎	◎	×	-
綜合評價	◎	◎	◎	×	△	×	○

表 2

評價項目	◎	○	△	×
切割性	可完全無問題切割	切割面雖稍差但為沒問題之範圍	難切割且搬送上發生不適	完全無法切割
包裝皺褶	於通常之條件下完全不發生皺褶	稍有皺褶但為沒問題之範圍	皺褶為發生面積的30%以上且即使調整亦無法回復	大約全面發生皺褶
底密封性	底折入安定性	美麗地折疊，不會發硬和剝離	薄膜為被搓揉剝落	薄膜不會重疊，無法以團狀折入
	熱封性	於廣泛面積可熱封，不會剝離	溫度若過高則孔穴為空缺低且熔黏不夠充分	完全無法熔黏
耐破裂性	完全未發生破裂	若拉伸之強度提高則有時發生破裂	發生破裂之頻率為10%以上	發生50%以上破裂

(26)

由表 1 可知，經由作成將具有本發明所規定特性之立體規則性被控制的聚丙烯系樹脂與結晶性聚丙烯系樹脂及石油樹脂類混合的樹脂層做為中間層，且兩表面層以乙烯系聚合物做為主成分之至少三層所構成的層合薄膜，則可取得包裝作業性、包裝加工性、彈性恢復性、底密封性、透明性等特性、加上薄膜之經時安定性均為優良的非氯乙烯系拉伸薄膜(實施例 1、2)。相對地，如比較例 1 未添加石油樹脂類之情形中，包裝機適性中的底部折入安定性差，且即使如比較例 2 般使用立體規則性被控制的軟質聚丙烯系樹脂，亦於中間懸垂物分率 $[m m m m]$ 和消耗懸垂物分率 $[r r r r]$ 之關係式 $[r r r r / (1 - m m m m)]$ 為超過 0.1 之情形中，原料丸狀物的保管性不夠充分，又於包裝品之彈性恢復性亦比聚氯乙烯薄膜遜色，如比較例 3 般令石油樹脂類之添加份數為超過規定範圍之情形中，所得薄膜之高溫保管安定性差，且於耐破裂性等特性亦不夠充分。

產業上之可利用性

若根據本發明，則可提供原料丸狀物之保管安定性包裝作業性、包裝加工性、彈性恢復性、底密封性、透明性等為良好，且經時安定性及經濟性均為優良的非氯乙烯系拉伸薄膜。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：拉伸包裝用層合薄膜

提供原料丸狀物之保管安定性，包裝作業性、包裝加工性、彈性恢復性、底密封性、透明性為良好、且經時安定性及經濟性均優良的非氟系拉伸薄膜。

至少由三層所構成的層合薄膜，兩表面層為乙烯系聚合物之(A)成分做為主成分，且中間層之至少一層為含有下述所示之(B)成分30~75重量%、(C)成份20-60重量%及(D)成分5~30重量%之樹脂組成物做為主成分之混合樹脂層所構成的拉伸包裝用層合薄膜。

(B)成分：具有特定特性之控制主體規則性的聚丙烯系樹脂

(C)成分：結晶熔解波峰溫度為120℃以上。

(D)成分：石油樹脂類。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種拉伸包裝用層合薄膜，其特徵為至少二層所構成的層合薄膜，兩表面層為以乙烯系聚合物(A)成分做為主成分，且中間層之至少一層為含有下述所示之(B)成分30~75重量%、(C)成分20~60重量%及(D)成分5~30重量%之樹脂組成物做為主成分之混合樹脂層所構成，

(B)成分：滿足下述①及②條件之控制立體規則性的聚丙烯系樹脂

① ^{13}C -NMR光譜所求出之中間懸垂物分率[mmmm]為0.2~0.7

② 消旋懸垂物分率[rrrr]和(1-mmmm)為滿足下述關係

$$[\text{rrrr}/(1-\text{mmmm})] \leq 0.1$$

(C)成分：結晶熔解波峰溫度為120℃以上之結晶性聚丙烯系樹脂

(D)成分：由石油樹脂、萜烯樹脂、香豆酮-茛樹脂、松香系樹脂、及其氫化衍生物中選出至少一種之樹脂。

2.如申請專利範圍第1項之拉伸包裝用層合薄膜，其中乙烯系聚合物(A)成分為由低密度聚乙烯、線性低密度聚乙烯、線性超低密度聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物及乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物中選出至少一種乙烯系聚合物。

3.如申請專利範圍第2項之拉伸包裝用層合薄膜，其中乙烯系聚合物(A)成分為醋酸乙烯酯單位含量為5~25重量%，熔體流動速率(JIS K7210，190℃，負重21.18N)為

(2)

0.2~1.0克/10分鐘的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物。

4.如申請專利範圍第1~3項中任一項之拉伸包裝用層合薄膜，其中(C)成分結晶性聚丙烯系樹脂為由丙烯-乙烯無規共聚物、丙烯-乙烯-丁烯-1-共聚物及反應型之聚丙烯系彈性體中選出至少一種的結晶性聚丙烯系樹脂。

5.如申請專利範圍第1~3項中任一項之拉伸包裝用層合薄膜，其中(D)成分樹脂為軟化點 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之石油樹脂及/或其氫化衍生物，於構成混合樹脂層之樹脂組成物中混合 $10\sim 20$ 重量%。

6.如申請專利範圍第1~3項中任一項之拉伸包裝用層合薄膜，其中根據動態黏彈性測定以周波數 10Hz 、溫度 20°C 所測定的貯藏彈性率(E')為 $5.0 \times 10^7\text{Pa}$ - $5.6 \times 10^8\text{Pa}$ ，損失正切($\tan \delta$)為在 $0.2\sim 0.8$ 之範圍。

- 柒、（一）、本案指定代表圖為：無
（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

- 捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：