

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-524400

(P2004-524400A)

(43) 公表日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 23/00

B32B 27/32

C08L 57/00

F I

C08L 23/00

B32B 27/32

C08L 57/00

テーマコード (参考)

4F100

4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 103 頁)

(21) 出願番号 特願2002-564998 (P2002-564998)
 (86) (22) 出願日 平成13年12月6日 (2001.12.6)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年8月13日 (2003.8.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/046584
 (87) 国際公開番号 W02002/064674
 (87) 国際公開日 平成14年8月22日 (2002.8.22)
 (31) 優先権主張番号 09/783,356
 (32) 優先日 平成13年2月14日 (2001.2.14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 599056437
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
 1000, セント ポール, スリーエム
 センター
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100088801
 弁理士 山本 宗雄
 (72) 発明者 ブラント・ケイ・カーター
 アメリカ合衆国 55133-3427 ミネ
 ソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス
 ・ボックス 33427

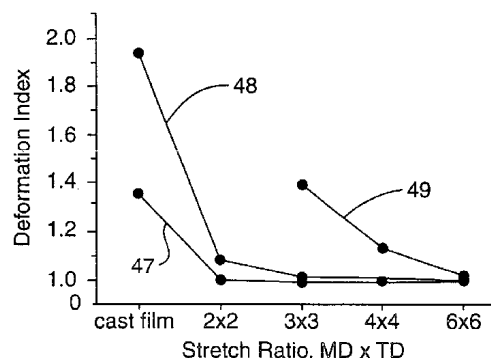
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可塑化ポリ塩化ビニルの代替品

(57) 【要約】

ポリオレフィンと炭化水素樹脂とを含むブレンドであって、前記ブレンドから製造されたフィルムが実質的にビニル様で非ゴム弾性であるように、前記ポリオレフィンが半結晶質であるとともに適する結晶度および分子量を有するか、または前記ポリオレフィンが非晶質であるとともに十分に高い分子量を有し、十分な前記炭化水素樹脂が前記ブレンド中に存在することを特徴とするブレンド。このフィルムの幾つかは、適合性、ドレープ性、または手によるアフィン変形性も有する。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィンと炭化水素樹脂を含むブレンドであって、前記ブレンドから製造されたフィルムが実質的にビニル様で非ゴム弾性であるように、前記ポリオレフィンが半結晶質であるとともに適する結晶度および分子量を有するか、または前記ポリオレフィンが非晶質であるとともに十分に高い分子量を有し、十分な前記炭化水素樹脂が前記ブレンド中に存在することを特徴とするブレンド。

【請求項 2】

前記フィルムが適合性、ドレープ性、または手によるアフィン変形性も有する請求項 1 に記載のブレンド。

10

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載のブレンドを含むフィルム。

【請求項 4】

前記フィルムは配向されている請求項 3 に記載のフィルム。

【請求項 5】

約 1 . 1 未満の変形指数を有する請求項 3 に記載のフィルム。

【請求項 6】

約 1 . 0 5 未満の変形指数を有する請求項 3 に記載のフィルム。

【請求項 7】

前記フィルムは前記フィルムの平面内の二つの直交方向で実質的に等方性である請求項 3 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のフィルム。

20

【請求項 8】

前記フィルムがクリアで非ヘーズである請求項 3 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のフィルム。

【請求項 9】

前記ブレンドを含む一層以上の層および一層以上の別の層を含む多層フィルムの形をとる請求項 3 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のフィルム。

【請求項 10】

前記別の層の少なくとも一層がインキ受容層、接着剤、耐引掻性層または再帰反射性エレメントを含む層、を含む請求項 9 に記載のフィルム。

【請求項 11】

前記フィルムが縫製適性、洗濯適性および溶接適性である請求項 3 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のフィルム。

30

【請求項 12】

請求項 1 または 2 に記載のブレンドを含む繊維。

【請求項 13】

少なくとも約 20 重量%の炭化水素樹脂を含む請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のブレンド、フィルムまたは繊維。

【請求項 14】

少なくとも約 40 重量%の炭化水素樹脂を含む請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のブレンド、フィルムまたは繊維。

40

【請求項 15】

少なくとも約 60 重量%の炭化水素樹脂を含む請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のブレンド、フィルムまたは繊維。

【請求項 16】

半結晶質ポリオレフィンまたは非晶質ポリオレフィンあるいはそれらの混合物と合わせた炭化水素樹脂のブレンドを含む請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載のブレンド、フィルムまたは繊維。

【請求項 17】

前記ポリオレフィンがエチレンコポリマーまたはプロピレンコポリマー、混合立体規則度のポリプロピレン、またはそれらのブレンドを含む請求項 16 に記載のブレンド、フィル

50

ムまたは繊維。

【請求項 18】

前記ポリオレフィンが、エチレン/ブテンコポリマー、エチレン/ヘキセンコポリマーまたはエチレン/オクテンコポリマーを含む請求項 17 に記載のブレンド、フィルムまたは繊維。

【請求項 19】

前記ポリオレフィンがエチレンコポリマーまたはプロピレンコポリマーを含む請求項 17 に記載のブレンド、フィルムまたは繊維。

【請求項 20】

受像層と接着剤層を有するグラフィックマーキングフィルムを含む請求項 9 に記載のフィルム。 10

【請求項 21】

画像と保護上塗層をさらに含む請求項 20 に記載のフィルム。

【請求項 22】

レセプター層および再帰反射性エレメントの層を含む請求項 9 に記載のフィルム。

【請求項 23】

光沢層をさらに含む請求項 22 に記載のフィルム。

【請求項 24】

請求項 1 に記載のブレンドを含む混合物をブレンドし、押し出し、そして任意に配向させることを含む請求項 1 に記載の前記ブレンドから可塑化 P V C 様フィルムを製造する方法 20

【請求項 25】

前記フィルムが、約 1 . 1 未満の変形指数を有するように十分に配向される請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

前記フィルムが、約 1 . 0 5 未満の変形指数を有するように十分に配向される請求項 24 に記載の方法。

【請求項 27】

前記フィルムが、少なくとも約 2 × 2 の配向比で二軸配向される請求項 24 ~ 26 のいずれか 1 項に記載の方法。 30

【請求項 28】

前記フィルムが、前記フィルムのチューブの直径を増加させるために前記チューブをブローすることにより配向される請求項 24 ~ 27 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 29】

前記ブレンドは少なくとも約 20 重量%の炭化水素樹脂を含む請求項 24 ~ 28 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 30】

前記ブレンドは少なくとも約 40 重量%の炭化水素樹脂を含む請求項 24 ~ 28 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 31】

前記ブレンドは少なくとも約 60 重量%の炭化水素樹脂を含む請求項 24 ~ 28 のいずれか 1 項に記載の方法。 40

【請求項 32】

前記フィルム上に一層以上の別の層を形成させることをさらに含む請求項 24 ~ 31 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 33】

前記混合物から製造されたフィルムが屋外条件に長期曝された後に、色、伸びまたは光沢を維持するように、酸化防止剤、UV 吸収剤または光安定剤の一種以上を前記混合物に添加することをさらに含む請求項 24 ~ 32 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はフィルムおよび繊維に関し、可塑性ポリ塩化ビニル（PVC）の代替品として使用できる材料に関する。

【背景技術】

【0002】

可塑性PVCフィルムおよびテープは従来は、グラフィックフィルム、再帰反射性シーティングおよび自動車塗装マスキングを含む多様な用途向けに用いられている。PVCが有する多くの利点により、こうした用途においてPVCは最適な材料となった。例えば、可塑性PVCフィルムは、多くの不規則表面に容易に被着させることが可能である。従って、PVC系グラフィックフィルムまたは再帰反射性シートは、室温より若干高い温度に加熱することができ、リベット上で延伸することができ、こうしたグラフィックフィルムまたは再帰反射性シートを被着させることができる基板上に存在し得るような小さな窪みに伸ばし込む（stretched into small）ことができる。PVCの代替品として試されてきた多くの材料は、延伸された時にネッキングまたは他の非アフィン変形を受けるため、延伸中の不均一なゆがみが許容されない用途向けにはこうした材料が適さなくなることが見出されている。

10

【0003】

可塑性は、典型的には、より可撓性且つより延伸性にするためにPVCフィルム中で用いられる。しかし、可塑性は、PVCフィルムが上に接着されている基板に移行することができ、除去された時に残留物または「ゴースティング」を残す。場合によって、ゴースティングは溶媒ふき取りでは除去するのは不可能である。従って、自動車の外観は、自動車塗装マスキングテープ中のテープ裏地としてPVCフィルムを用いる時に有害な影響を受けうる。さらに、PVC可塑性は隣接接着剤層の性能を劣化させ、自動車へのテープの密着性または基板へのグラフィックの密着性を低下させうる。PVC可塑性は、再帰反射性シーティングにも移行し、よって再帰反射性シーティングの性能を劣化させ得る。

20

【0004】

さらに、PVC材料の埋立または焼却の環境への影響に関して特に欧州市場および日本市場では、懸念が増大している。PVCはリサイクルの有用性が限定されている。

【0005】

剛直で比較的高い弾性率の多様な包装フィルム（例えば、キャンディ包装用のひねりフィルム）は、（特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6、特許文献7、特許文献8、特許文献9、特許文献10、特許文献11、特許文献12、特許文献13、特許文献14、特許文献15、特許文献16、および特許文献17、に記載されたフィルムを含むアイソタクチック（結晶質）ポリプロピレンおよび炭化水素樹脂から製造されてきた。特許文献18にも、ポリプロピレンおよび炭化水素樹脂から製造されたひねりフィルムが記載されており、このフィルムは高い剛性を有すると言われている。特許文献19、特許文献20および特許文献21には、アイソタクチックポリプロピレンとアタクチックポリプロピレンを含む種々の改質剤とを含有するコア層を有する多層フィルムが記載されている。特許文献22は、内部層中に低弾性率のポリプロピレンを含有する種々の多層フィルムに触れており、且つ低弾性率ポリプロピレンと炭化水素樹脂のブレンドを含有するフィルム層に触れているが、例示していない。

30

40

【0006】

アイソタクチックポリプロピレンおよび炭化水素樹脂から製造された繊維は、例えば、特許文献23、特許文献24および特許文献25に記載されている。

【0007】

特にアタクチック（非晶質）ポリプロピレンおよび種々の炭化水素樹脂を含有するホットメルト接着剤、シーラントおよび他の組成物は、特許文献26、特許文献27、特許文献28、特許文献29および特許文献30を含む多くの参考文献に記載されている。特許文献31には、カーペットバックアップ上で用いるためのキャストホットメルト接着剤フィル

50

ムであって、フィルムが特にアタクチックポリプロピレン、炭化水素樹脂および炭酸カルシウム充填剤を含有する接着剤が記載されている。特許文献 32 には、特にアタクチックポリプロピレンおよびポリテルペン樹脂から製造されたホットメルト材料のブローストランドから製造された繊維質塗料が記載されている。特許文献 33、特許文献 34 および特許文献 35 には、特に種々のアタクチックコポリマーおよび炭化水素樹脂を含有する塗料組成物が記載されている。特許文献 36 には、特に炭化水素樹脂およびワックスを含有する包装フィルムが記載されている。アタクチックポリプロピレンは可能な一種のワックスとして挙げられている。

【 0 0 0 8 】

PVC 代替フィルムは、例えば、特許文献 37、特許文献 38 および特許文献 39 に記載されている。 10

【 特許文献 1 】

米国特許第 3, 278, 646 号明細書

【 特許文献 2 】

米国特許第 3, 361, 849 号明細書

【 特許文献 3 】

米国特許第 3, 666, 836 号明細書

【 特許文献 4 】

米国特許第 4, 032, 493 号明細書

【 特許文献 5 】

米国特許第 4, 289, 831 号明細書

【 特許文献 6 】

米国特許第 4, 394, 235 号明細書

【 特許文献 7 】

国特許第 5, 091, 237 号明細書

【 特許文献 8 】

米国特許第 5, 128, 183 号明細書

【 特許文献 9 】

米国特許第 5, 212, 009 号明細書

【 特許文献 10 】

米国特許第 5, 213, 744 号明細書

【 特許文献 11 】

米国特許第 5, 246, 659 号明細書

【 特許文献 12 】

米国特許第 5, 290, 635 号明細書

【 特許文献 13 】

米国特許第 5, 451, 455 号明細書

【 特許文献 14 】

米国特許第 5, 543, 223 号明細書

【 特許文献 15 】

米国特許第 5, 560, 948 号明細書

【 特許文献 16 】

米国特許第 5, 777, 055 号明細書

【 特許文献 17 】

E P 第 0 6 8 1 9 1 4 B 1 号明細書

【 特許文献 18 】

米国特許第 5, 085, 943 号明細書

【 特許文献 19 】

W O 第 9 8 / 3 8 0 4 1 号明細書

【 特許文献 20 】

20

30

40

50

W O 第 9 9 / 2 3 3 1 号 明 細 書

【 特 許 文 献 2 1 】

W O 第 9 9 / 5 1 4 3 2 号 明 細 書

【 特 許 文 献 2 2 】

E P 第 0 7 6 3 4 2 2 A 1 号 明 細 書

【 特 許 文 献 2 3 】

米 国 特 許 第 4 , 1 1 5 , 6 2 0 号 明 細 書

【 特 許 文 献 2 4 】

米 国 特 許 第 5 , 1 7 1 , 6 2 8 号 明 細 書

【 特 許 文 献 2 5 】

欧 州 特 許 出 願 第 0 3 9 9 7 9 2 A 3 号 明 細 書

【 特 許 文 献 2 6 】

米 国 特 許 第 3 , 3 4 1 , 6 2 6 号 明 細 書

【 特 許 文 献 2 7 】

米 国 特 許 第 3 , 9 8 3 , 2 0 6 号 明 細 書

【 特 許 文 献 2 8 】

米 国 特 許 第 4 , 0 4 8 , 3 7 6 号 明 細 書

【 特 許 文 献 2 9 】

米 国 特 許 第 4 , 0 8 1 , 4 1 5 号 明 細 書

【 特 許 文 献 3 0 】

米 国 特 許 第 4 , 2 7 9 , 6 5 9 号 明 細 書

【 特 許 文 献 3 1 】

米 国 特 許 第 4 , 9 9 9 , 2 3 1 号 明 細 書

【 特 許 文 献 3 2 】

米 国 特 許 第 4 , 6 9 2 , 3 7 0 号 明 細 書

【 特 許 文 献 3 3 】

米 国 特 許 第 5 , 0 4 7 , 4 6 2 号 明 細 書

【 特 許 文 献 3 4 】

米 国 特 許 第 5 , 2 4 8 , 7 1 9 号 明 細 書

【 特 許 文 献 3 5 】

米 国 特 許 第 5 , 4 7 2 , 7 6 4 号 明 細 書

【 特 許 文 献 3 6 】

欧 州 特 許 出 願 第 0 5 5 7 5 9 3 A 2 号 明 細 書

【 特 許 文 献 3 7 】

米 国 特 許 第 5 , 1 1 2 , 6 7 4 号 明 細 書

【 特 許 文 献 3 8 】

米 国 特 許 第 5 , 1 3 2 , 0 7 4 号 明 細 書

【 特 許 文 献 3 9 】

米 国 特 許 第 5 , 4 6 0 , 8 6 1 号 明 細 書

【 発 明 の 開 示 】

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

【 0 0 0 9 】

本発明は、一態様において、ポリオレフィンと炭化水素樹脂を含むブレンドであって、該ブレンドから製造されたフィルムが実質的にビニル様 (v i n y l - l i k e) で非ゴム弾性であるように、該ポリオレフィンが半結晶質であるとともに適する結晶度および分子量を有するか、または該ポリオレフィンが非晶質であるとともに十分に高い分子量を有し、十分な前記炭化水素樹脂が前記ブレンド中に存在することを特徴とするブレンドを提供する。他の実施形態において、こうしたブレンドから製造されたフィルムは適合性 (c o n f o r m a b l e) 、ドレープ性、または手によるアフィン変形性も有する (a f f i n e l y d e f o r m a b l e) 。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

もう一つの態様において、本発明は上述したブレンドから製造されたフィルムおよび繊維を提供する。

【 0 0 1 1 】

もう一つの態様において、本発明は上述したブレンドのコアおよび異なる材料から製造された一層以上の別の層を含む多層フィルムおよび多層繊維を提供する。

【 0 0 1 2 】

なおもう一つの態様において、本発明は半結晶質ポリオレフィンまたは非晶質ポリオレフィンあるいはそれらの混合物と合わせた炭化水素樹脂のブレンドを含むビニル様で非ゴム弾性のフィルムを提供する。好ましい実施形態において、ポリオレフィンは、エチレンコポリマーまたはプロピレンコポリマー、混合立体規則度のポリプロピレン、またはそれらのブレンドを含む。

10

【 0 0 1 3 】

本発明は、ポリオレフィンと炭化水素樹脂を含む混合物であって、該混合物から製造されたフィルムが実質的にビニル様で非ゴム弾性であるように、該ポリオレフィンが半結晶質であるとともに適する結晶度および分子量を有するか、または該ポリオレフィンが非晶質であるとともに十分に高い分子量を有し、十分な炭化水素樹脂が該ブレンド中に存在することを特徴とする混合物をブレンドし、押し出し、そして任意に配向させることを含む可塑化PVC様フィルムを製造する方法も提供する。他の実施形態において、このフィルムは適合性、ドレープ性、または手によるアフィン変形性も有する。なお他の実施形態において、フィルムは、フィルムが約1.1未満の変形指数 (deformation index) (以下で定義する) を有するように十分に配向される。

20

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

本発明はビニル様の特徴および挙動を有するフィルムを提供する。本発明のブレンドおよび方法は、室温 (20) および高温で特定の所望の物理的特性を提供するために調整することが可能であり、既存の可塑化PVCフィルムおよび繊維の使用可能な代替品を提供することが可能である。現在の原材料の価格設定において、本発明は多くのPVCの使用と比べて原材料コストの所望の削減を可能にする。

【 0 0 1 5 】

本発明者らは、本発明の幾つかのブレンドの測定された物理的特性がブレンドを調製した直後に変化し得ることを観察した。従って、本発明者らはむしろ、ブレンドを形成し、ブレンドをフィルムに加工し、その後物理的特性の測定を実施する前に少なくとももう7 ~ 10日 (より好ましくは少なくとも約1000時間) 待つことにより、こうした特性を測定する方を選ぶ。通常、本発明者らは、ブレンドを形成し、その後直ぐにブレンドをフィルムまたは繊維などの最終形状に加工することを望む。しかし、本発明の幾つかのブレンドの物理的特性の変化する性質のため、場合によっては、ブレンドを形成し、ブレンドの物理的特性が所望の状態に到達するように適切な時間待ち、そしてブレンドを最終形状に加工することが望ましい場合がある。

30

【 0 0 1 6 】

本発明に関連して用いられる「ビニル様」および「非ゴム弾性」という用語は、上述したように少なくとも7 ~ 10日熟成された厚さ約0.05 ~ 0.1mmのフィルムサンプルの特性について述べるために用いられる。これらの特性は室温で手により評価することが可能である。例えば、フィルムサンプルは、親指と人差し指との間にフィルムサンプルを入れ、フィルムサンプルがフィルムサンプルが実質的に「ビニル様」であるか否かを検出するためにフィルムサンプルを曲げるか、または別な風に触って調べることにより類似の厚さの可塑化PVCフィルムサンプルに似ているか否かを決定するために評価することが可能である。フィルムサンプルは、フィルムサンプル上の二個の間隔が空いた基準マークをマークし、基準マーク間の長さが二倍になるまで (つまり、サンプルが100%伸びるまで) フィルムサンプルを伸ばし、伸びたサンプルを放置して自由に緩和させ (例えば、

40

50

ベンチトップ上で)、5分後に基準マーク間の長さを測定することによりフィルムサンプルが「非ゴム弾性」であるか否かを決定するために評価することが可能である。非ゴム弾性フィルムサンプルについては、基準マーク間の長さは5分後に元の長さの少なくとも150%である。本発明の幾つかのブレンドまたは方法については、フィルムサンプルは一層緩和され、基準マーク間の長さは24時間後に元の長さの150%未満である。しかし、こうした一層の緩和は必須ではなく、本発明のブレンドおよび方法の好ましい部分集合については、基準マーク間の長さは24時間後に元の長さの少なくとも150%のままである。

【0017】

本発明の幾つかの実施形態は、適合性、ドレープ性、またはアフィン変形性であるか、あるいはこれらの特性のいずれかの組み合わせでもあるフィルムを提供する。これらの用語は、上述したように少なくとも7~10日熟成された厚さ約0.05~0.1mmのフィルムサンプルの特性について述べるために用いられる。これらの特性は室温で手により評価することも可能である。フィルムサンプルは、フィルムサンプルの10平方cm試験片をピンと張っておき、フィルムサンプルを破壊せずにフィルムサンプルを通して親指を押し付けようと試みて、深さ少なくとも2cmの実質的に順応する親指の窪みをフィルムの中に作ることができるか否か、および深さ少なくとも1cmの窪みが親指を取り去った直後に残るか否かを決定することにより、フィルムが実質的に「適合性」であるか否かを決定するために評価することが可能である。フィルムサンプルは、水平に伸びた人差し指上にフィルムサンプルの幅5mmで長さ10cmの試験片を吊して、フィルムサンプルの両端が垂直に垂れるか否かを検出することにより、フィルムが実質的に「ドレープ性」であるか否かを決定するために評価することが可能である。フィルムサンプルは、幅1cmで長さ10cmのフィルムサンプルの両端を掴み、約5cmにわたりフィルムサンプルの両端を引き離して、変形を局限化する可視性ネックまたは冷間引抜区域の発生なしにフィルムが変形するか否かを決定することにより、フィルムが実質的に「アフィン変形性」であるか否かを決定するために評価することが可能である。アフィン変形は、「ゴムの試験片全体を延伸する時、試験片全体を動かすのと同じ割合でセグメントの両端を新たな位置に動かす」というようにエフ・ロドリゲス(F. Rodriguez)著、「ポリマー系の原理(Principles of Polymer Systems)」、マックグロウ・ヒル(McGraw Hill)出版、1970年、p.199において更に説明されている。

10

20

30

【0018】

上述した特性は、必要ならば他の厚さを有するフィルムサンプルを用いて評価することも可能である。当業者は、厚さが0.1mmより厚いフィルムサンプルが上述した特性の一つ以上を有する場合、厚さが約0.1mmのフィルムも恐らく同様に有することを理解するであろう。当業者は、本発明のフィルムの所望の厚さが意図した用途に応じて異なり、0.05mm未満または0.1mmより厚いフィルムを含む、様々な厚さを有するフィルムを使用することも認めるであろう。

【0019】

様々なポリオレフィンを用いることが可能である。好ましくは、ポリオレフィン、少なくとも二個の炭素原子を有するモノマーのポリマーまたはモノマーのコポリマーである。本発明において用いるためのポリオレフィンは、鎖長全体を通して二種類以上の構造を含むことが可能である。例えば、ポリオレフィンは、立体規則性のアイソタクチック構造またはシンジオタクチック構造、および非晶質構造、アタクチック構造、またはそれらの組み合わせを含むことが可能である。ホーリー(Hawley)著、「簡約化学辞典(Condensed Chemical Dictionary)」(第12版)によって定義された「アイソタクチック」ポリマーは、主鎖中の原子がすべて一平面内にある時に主鎖構造の一部でない原子の群が主鎖中の原子のすべて上またはすべての下のいずれかに位置するような構造のポリマーである。Hawley著、Condensed Chemical Dictionary(第12版)によって定義された「シンジオ

40

50

タクチック」ポリマーは、主鎖中の原子がすべて一平面内にある時に主鎖構造の一部でない原子の群が主鎖中の原子の上および下に対称で反復した何らかの様式で位置するような構造のポリマーである。Hawley 著、Condensed Chemical Dictionary (第12版)によって定義された「アタクチック」ポリマーは、主鎖中の原子がすべて一平面内にある時に原子の群が主原子鎖の上および下に無秩序に配列されているような構造のポリマーである。実質的にアタクチックポリマーが非晶質であり、明確な結晶融点をもたないことが一般に理解されている。

【0020】

高度に立体規則性のアイソタクチックポリオレフィンもシンジオタクチックポリオレフィンも高度にアタクチックなポリオレフィンも本発明において用いるために必要とされていない。過度に立体規則性の(高度に結晶質の)ポリオレフィンは、こうしたポリオレフィンを含有するフィルムまたは繊維を過度に剛直にし可撓性をなくし、よって所望のビニル様挙動を損なう。ポリマーの分子量が十分に高くない限り、過度に非晶質のポリオレフィンを使用すると、こうしたポリオレフィンを含有するフィルムまたは繊維を過度に柔軟にし弱くする。従って、ポリオレフィンおよび炭化水素樹脂から製造されたフィルムが上述したように実質的にビニル様で非ゴム弾性であるように、ポリオレフィンは十分に半結晶質であり適する分子量であるか、またはポリオレフィンは非晶質であり十分に高い分子量であるのがよい。必要な結晶度(半結晶質材料の場合)および分子量(半結晶質材料または非晶質材料の場合)は、用いられるポリオレフィンおよび炭化水素樹脂の相対的な量および種類に応じてある程度決まる。より詳細に以下で論じるように、幾つかのブレンドに関して、配向を使用すると、配向がなければ脆いブレンドを実質的にビニル様および非ゴム弾性のフィルムまたは繊維に加工することを可能にするため、配向を用いるか否かに応じて決まる。

【0021】

本発明において用いるためのポリオレフィンには、エチレンコポリマーまたはプロピレンコポリマー、混合立体規則度のポリプロピレン、エチレン/プロピレンコポリマー、エチレン/プロピレン/1-ブテンターポリマー、エチレン/ブテンコポリマー(例えば、エチレン/1-ブテンコポリマー)、プロピレン/ブテンコポリマー(例えば、プロピレン/1-ブテンコポリマー)、エチレン/ヘキセンコポリマー、エチレン/オクテンコポリマー、エチレン/メチルアクリレートコポリマーおよびエチレン/スチレンコポリマーなどのポリエチレンまたはポリプロピレンが挙げられる。好ましいポリオレフィンには、「レックスフレックス」(REX FLEX(登録商標))FPO100、200および300シリーズポリプロピレンおよびREX FLEX(登録商標)WL203ポリプロピレン(ハンツマン・コープ(Huntsman Corp.)によって以前に販売されていた)、バセル・ポリオレフィنز(Basel Polyolefins)によって販売されているアドフレックス(ADFLEX(登録商標))熱可塑性ポリオレフィンおよびポリブテン(Polubutene)1710A、ダウ・ケミカル社(Daw Chemical Co.)によって販売されている「アテン」(ATTANE(登録商標))、「アフィニティ」(AFFINITY(登録商標))および「インデックス」(INDEX(登録商標))エチレンコポリマー、イーストマン・ケミカル・プロダクツ(Eastman Chemical Products)によって販売されている「イーストフレックス」(EASTOFLEX(登録商標))アタクチックポリプロピレンまたはプロピレン/エチレンコポリマー、デュポン・ダウ・エラストマーズ(DuPont Dow Elastomers)によって販売されている「エンゲージ」(ENGAGE(登録商標))ポリオレフィン、エクソン・ケミカル・プロダクツ(Exxon Chemical Products)によって販売されているD201~9018シリーズなどのエグザクト「イグザクト」(EXACT(登録商標))エチレンコポリマー、フィナ・オイル・アンド・ケミカル社(Fina Oil and Chemical Co.)によって販売されているEOD9628などの「EOD」シリーズシンジオタクチックポリプロピレン、「Type 4280」変性ポリプロピレンおよびZ9470プロピレン/エチ

10

20

30

40

50

レンコポリマー、デグッサ・ヒュルス・コープ (Degussa-Huls Corp.) の子会社であるクリアノバ (Creanova Inc.) によって販売されている「ヴェストプラス」(VESTOPLAST (登録商標)) エチレン/プロピレン/ブテンコポリマーなどの「軟質ポリオレフィン」(「FPO」) または「熱可塑性ポリオレフィン」(「TPO」) アロイとして知られているポリオレフィンが挙げられる。

【0022】

様々な炭化水素樹脂を本発明において用いることが可能である。適する炭化水素樹脂は、脂肪族構造、芳香族構造または混合脂肪族・芳香族構造を有する。通常、炭化水素樹脂は多少の不飽和度を含む。しかし、炭化水素樹脂は、不飽和度およびTgまたは熱酸化安定性などの炭化水素樹脂の他の特性を変えるために完全にまたは部分的に水素添加することが可能である。重合条件または他のプロセスパラメータも、色、分子量および溶融粘度などの樹脂特性を変えるために変更することが可能である。適する炭化水素樹脂には、すべてがハーキュレス (Hercules, Inc.) によって販売されている芳香族炭化水素樹脂の「ピコ」(PICCO (登録商標))、「ピコジエン」(PICCODIENE (登録商標)) および「ピコヴァー」(PICCOVAR (登録商標)) シリーズ (例えば、PICCO1104、2100、5120、5140、6085 および 6100、PICCODIENE2215 ならびに PICCOVAR AP10 および AP25)、脂肪族炭化水素樹脂の「ピコタック」(PICCOTAC (登録商標)) および「ピコペール」(PICCOPALE (登録商標)) シリーズ (例えば、PICCOTAC95 および 115、ならびに PICCOPALE100)、液体脂肪族炭化水素樹脂の「アドタック」(ADTAC (登録商標)) シリーズ (例えば、ADTAC LV)、混合脂肪族・芳香族炭化水素樹脂の「ハーコタック」(HERCOTAC (登録商標))、「エム・ビー・ジー」(MBG (登録商標)) および「ピコライト」(PICCOLYTE (登録商標)) シリーズ (例えば、HERCOTAC AD1115、AD4100、1148 および 1149、MBG223、ならびに PICCOLYTE HM90、HM106 および C135)、部分または完全水素添加炭化水素樹脂の「リガライト」(REGALITE (登録商標))、「リガルレズ」(REGALREZ (登録商標)) および「DCPD」(ジクロペンタジエン) シリーズ (例えば、REGALITE V1100、V1120、V3100、V3120、R1090、R1100、R1125、R5100、R7100S、T1090、T1105、T1125 および T1140 ならびに REGALREZ1018、1085、1094、1126、1128、1139、3102 および 6108)、スチレンまたはメチルスチレン「純モノマー」炭化水素樹脂の「ハーコライト」(HERCOLITE (登録商標))、「クリスタレックス」(KRISTALEX (登録商標))、「ピコテックス」(PICCOTEX (登録商標))、「ピコラスティック」(PICCOLASTIC (登録商標)) および「エンデックス」(ENDEX (登録商標)) シリーズ (例えば、KRISTALEX1120、3070、3085、3100、3115 および 5140、PICCOTEX75、LC、100 および 120、PICCOLASTIC A5、A75 および D125、ENDEX155 および 160 ならびに HERCOLITE240 および 290)、およびテルペン樹脂の PICCOLYTE (登録商標) シリーズ、荒川化学 (Arakawa Chemical) によって販売されている「アーコン」(ARKON (登録商標)) 炭化水素樹脂、アリゾナ・ケミカル社 (Arizona Chemical Co.) によって販売されている炭化水素樹脂、エクソン・ケミカル社 (Exxon Chemical Co.) によって販売されている「エスコレズ」(ESCOREZ (登録商標)) 炭化水素樹脂、ファーガソン・アンド・メンジーズ (Ferguson & Menzies) によって販売されている炭化水素樹脂、グッドイヤー・ケミカル (Goodyear Chemical) によって販売されている「ウィングタック」(WINGTACK (登録商標)) 炭化水素樹脂、安原油脂工業 (Yasuhara Yushi Kogyo) によって販売されている「クリアロン」(CLEARON (登録商標)) 炭化水素樹脂およびそれらのブレンドが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0023】

材料から製造されたフィルムが上述したように実質的にビニル様で非ゴム弾性であるように十分な炭化水素樹脂を用いるべきである。炭化水素樹脂の必要な量は、用いられるポリオレフィンの量および種類ならびに炭化水素樹脂の種類に応じてある程度決まる。一般指針として、少なくとも約10重量%、より好ましくは少なくとも約20重量%または約30重量%、最も好ましくは約40重量%～約60重量%の炭化水素樹脂を含有するブレンドが好ましい。より高い炭化水素樹脂含有率（例えば、約50重量%より高い）、および用いられる材料に応じて、配向されていないか、若干のみ配向されたフィルムは劣った（例えば弱い）機械的特性を示しうる。しかし、十分に高い配向比（例えば、 3×3 以上）を用いて配向されたフィルムであって、こうしたより高い炭化水素樹脂含有率を含むフィルムは改善された機械的特性を有する。「配向比」という用語は、延伸後のフィルム試験片の長さ対延伸前の同じ試験片の長さの比を意味する。「 3×3 」などの様式で規定された配向比は、示した配向比が二つの通常は垂直方向の各々における比である二軸配向を指す。

10

【0024】

好ましくは、ポリオレフィンと炭化水素樹脂のブレンドは「相溶性」である。これは、室温で裸眼を用いて見た時にブレンドが著しい相分離を示さないことを意味する。相溶性は、ブレンドが単一Tgまたは単一熔融温度を示す時、またはブレンドから製造されたフィルムが走査電子顕微鏡法を用いて測定して、約100ナノメートルより大きい、より好ましくは約200ナノメートルより大きい直径を有する不連続相領域（ポリオレフィンの微結晶以外）を含まない時、存在するということも可能である。従って、ブレンドから形成されたフィルムサンプルは、好ましくは、実質的にクリア（例えば透明）で著しいヘーズも著しい相分離の他の証拠も実質的にない。しかし、ブレンドは完全に相溶性である必要はない。場合によって、部分的に混和性のブレンドは完全に相溶性のブレンドより好ましい場合がある。部分的に混和性のブレンドが小さい二次Tgピークを示すことが可能であり、結果として完全に相溶性のブレンドと比べて広い使用温度を有することが可能である（例えば、高まった低温可撓性）からである。場合によって、非相溶性の幾つかの証拠を単独で示す部分的に混和性のポリオレフィン混合物は、一種以上の炭化水素樹脂とブレンドされる時に低下した非相溶性を示す。

20

【0025】

幾つかの用途のために、本発明の物品は適合性なフィルムを形成する。適合性は、上述したように手で評価することが可能であるか、または円形フィルム片を直径150mmの半球形マンドレルに被着させることにより評価することが可能である。好ましくは、適合性なフィルムに関して、直径少なくとも100mm、より好ましくは少なくとも120mm、最も好ましくは少なくとも140mmのフィルムサンプルを皺なしに室温でマンドレルに被着させることが可能である。

30

【0026】

幾つかの用途のために、本発明の物品はドレープ性フィルムを形成する。ドレープ性は、上述したように手で評価することが可能であるか、または引張弾性率を測定することにより評価することが可能である。引張弾性率は物品の剛性の目安である。市販されている可塑性PVC材料の引張弾性率は異なるが、可塑性PVCの上質グレードに関しては、引張弾性率は、一般に、室温で約100～約1000MPaの間の範囲である。引張弾性率は、実施例2において以下に記載されたような引張-破断（tensile to break）試験を用いて評価することが可能である。本発明において用いられるポリオレフィンと炭化水素樹脂のブレンドは、望ましくは、ブレンドから製造されたフィルムが可塑性PVCに似て挙動するように十分に低い引張弾性率を有する。十分に高い配向比より上で（例えば、約 2×2 または 3×3 配向より高い）、配向は、配向したブレンドの引張弾性率を高める傾向がある。しかし、ポリオレフィン単独と比べた時、ブレンドの引張弾性率は、より低い温度で、より剛直（より高い弾性率）になる傾向があり、高温で、より柔軟（より低い弾性率）になる傾向がある。これらの特性は、可塑性PVCフィルムの温度依

40

50

存性挙動を模倣する引張弾性率を有するフィルムの製造を容易にする。例えば、炭化水素樹脂の量および配向比を調整することにより、本発明のブレンドは、基板の表面不規則性（例えば、トラックパネルの側面上のリベットおよび起伏）にフィルムが首尾よく順応できるように若干高い温度（例えば、ヒートガンでフィルムを加熱することによる）で十分に適合性でありつつ、フィルムを容易に基板に被着させることができるように室温で十分に剛直である薄いグラフィックフィルムを製作するために用いることができる。これらの特性はグラフィックフィルムおよび他のフィルムのために非常に望ましく、他のポリマーまたはポリマーブレンドを用いて模倣することが非常に困難である。こうしたフィルムの感知された剛性は引張弾性率に比例し、フィルム厚さの3乗に比例する。好ましくは、ブレンドは、室温で測定した時に1400MPa未満の引張弾性率、より好ましくは約10MPa～約700MPaの間の引張弾性率、最も好ましくは約300～約650MPaの間の引張弾性率を有する。

10

【0027】

幾つかの用途向に、本発明の物品は上述したように手によるアフィン変形性であるフィルムを作る。アフィン変形挙動は様々なやり方で特徴付けることが可能である。例えば、物品の降伏挙動は、実施例2で用いられ図4aで示されたような応力歪試験を用いて測定することが可能である。一般に、降伏点は、歪みをさらに加える時に物品が明白な塑性変形を被る応力値である。非アフィン変形において、降伏点は、歪みの増加が応力の増加なしに起きる最初の点として応力歪プロットにおいて現れる。これは、典型的には、サンプルがちょうど局所的に不均一伸びを受け始める時の応力歪曲線における局所最大をに相当する。図4aの曲線40は非アフィン変形を示している。点43は曲線40に関する観察された降伏点である。アフィン変形において、応力歪曲線は、典型的には局所最大を示さずに、そうでなく変形の過程全体を通して増加する応力を示す。通常、こうした曲線は、ある応力レベルで勾配の大きい変化を示す。その変曲点は、典型的にはアフィン変形性材料に関する降伏点であるとみなされる。図4aの曲線42はアフィン変形を示している。点46は変曲点であり、曲線42に関する降伏点とみなされる。

20

【0028】

降伏応力は、観察された降伏点または見なされた降伏点での応力である。非アフィン変形に関して、引張応力は、観察された降伏点直後の応力の局所最小である。図4aの点43の垂直高さは曲線40の降伏応力を示し、点44の垂直高さは曲線40の引張応力を示す。アフィン変形に関して、見なされた降伏点後に応力の局所最小がなく、よって引張応力がない。

30

【0029】

降伏歪みは、観察された降伏点または見なされた降伏点での歪みである。非アフィン変形に関して、引張歪みは、観察された降伏点後の歪みであり、その点での応力はやはり降伏応力に等しい。図4aの点43の水平区域（extent）は曲線40に関する降伏歪みを示しており、点45の水平区域は曲線40の引張歪みを示している。アフィン変形に関して、見なされた降伏点後に歪みの局所最小がなく、よって引張歪みがない。

【0030】

「ネッキング指数」は、引張歪み対降伏歪みの比であり、1以上の数である。アフィン変形に関して、ネッキング指数は1に等しいと見なされる。

40

【0031】

「変形指数」は、降伏応力対引張応力の比であり、1以上の数である。アフィン変形に関して、変形指数は1に等しいと見なされる。

【0032】

ネッキング指数と変形指数の両方は変形不均一性の目安として使える。いずれの指数も材料を特徴付けるために用いることが可能である。以下に続く議論において、本発明者らは変形指数に焦点を当てる。変形指数が1に近づくにつれて、物品の変形は、よりアフィンになる。市販されている可塑化PVC材料の変形指数は異なるが、可塑化PVCの上質グレードに関しては、変形指数は、一般には室温で約1.0～約1.1の間の範囲である。

50

本発明において用いられるポリオレフィンと炭化水素樹脂のブレンドは、望ましくは、ブレンドから製造されたフィルムがアフィン変形性を示すように十分に低い変形指数を有する。ポリオレフィンに炭化水素樹脂を添加すると、ブレンドの変形指数を増加させる傾向があり、配向は、配向したブレンドの変形指数を低下させる傾向がある。これらの特性は、可塑性PVCフィルムのアフィン変形挙動を模倣する変形指数を有するフィルムの製造を容易にする。アフィン変形特性の達成は特に難しく、グラフィックフィルム、再帰反射性フィルムおよび自動車マスキングテープのために特に重要である。例えば、グラフィックフィルムを不規則表面上に延伸する時、塗装されたグラフィックは激しくゆがむべきでなく、グラフィックの意図した目視外観は保存されるべきである。炭化水素樹脂の量および配向比を調整することにより、本発明のブレンドは、高応力緩和および低歪回復の望ましい粘弾性応答を保存しつつ、アフィン変形するフィルムを製作するために用いることが可能である。この挙動は、可塑性PVCによって示されたものに似たデッド延伸ハンド特性および永久歪特性を有するフィルムの製造を容易にする。これらの特性は、グラフィックフィルムおよび他のフィルムのために非常に望ましく、他のポリマーまたはポリマーブレンドを用いて模倣することが非常に困難である。ブレンドは、好ましくは約1.2未満、より好ましくは約1.1未満の変形指数を有し、最も好ましくは、約1.0に等しい。

10

【0033】

幾つかの用途向けに、本発明の物品は「デッド延伸」特性を示すフィルムを作る。デッド延伸とは、本発明の物品（例えばフィルム）を降伏点を過ぎて延伸する時、物品が均等に變形し、応力を取り去ると、變形された構成を実質的に保持し、最小回復を示すことを意味する。デッド延伸挙動も、手によって、または計器を用いることによって評価することができる。計器を用いる時、デッド延伸は、残留応力値および歪回復値を測定することにより便利に特徴付けることが可能である。残留応力と歪回復の両方は、時間依存性および温度依存性の材料特性である。残留応力は、100%延伸され（100%歪み）、1分間にわたり延伸位置で保持された物品によって維持される応力の目安である。歪回復は、延伸された物品が応力を開放する時に元の長さに向けて戻る程度の時間依存性および温度依存性の目安である。市販されている可塑性PVC材料の残留応力値および歪回復値は異なるが、可塑性PVCの幾つかの上質グレードに関しては、残留応力は、一般に、室温で60秒後に約3～約10MPaの間の範囲であり、歪回復は、一般に、室温で24時間後に約65～約98%の間の範囲である。本発明において用いられるポリオレフィンと炭化水素樹脂のブレンドは、望ましくは、ブレンドから製造されたフィルムが可塑性PVCに似て挙動するように選択される残留応力値および歪回復値を有する。本発明のフィルムに関する一般化として、残留応力値および歪回復値は無関係に異なる。つまり、残留応力値を増加させる変化は歪回復値を減少させることが多い（しかし必ずしも常にとは限らない）。しかし、本発明者らは、ポリオレフィンに炭化水素樹脂を添加すると、線形的に100%歪みでブレンドの緩和挙動を変えることを見出した。より低い炭化水素樹脂添加レベルで、残留応力は、配向比を増やす時に増加する。しかし、十分に高い炭化水素樹脂添加レベルおよび十分に高い配向比で、残留応力は、炭化水素樹脂含有率を増やすにつれて減少する。歪回復は、炭化水素樹脂添加レベルを増やすにつれて減少する傾向がある。この挙動は、様々な可塑性PVCフィルムの挙動をきっちり模倣することができる残留応力値と歪回復値の組み合わせを有するフィルムの製造を容易にする。これらの特性はグラフィックフィルムおよび他のフィルムのために非常に望ましく、他のポリマーまたはポリマーブレンドを用いて模倣することが非常に困難である。ブレンドは、好ましくは約20MPa未満、より好ましくは約15MPa未満、最も好ましくは約5MPa未満である室温で60秒後の残留応力を有する。ブレンドは、好ましくは約80%未満、より好ましくは約60%未満、最も好ましくは約40%未満である室温で24時間後の歪回復を有する。

20

30

40

【0034】

意図した使用におけるPVCの代替品に関する一般指針として、ポリオレフィン、炭化水素樹脂および任意の一切の別の材料ならびにブレンドのための加工条件は、意図した使用温度で所望のPVC特性に似ているか、または所望のPVC特性を改良する特性の物品を

50

提供するように選択されるべきである。「意図した使用温度」という用語は、物品が（例えば、基板への被着後に）使用中に典型的に曝される温度または温度範囲を意味する。多くの場合、意図した使用温度は室温である。しかし、例えば、グラフィックフィルム、再帰反射性シーティング、自動車テープまたは他の物品を屋外で基板に被着させるか、または屋外条件で長期間暴露（例えば、１年以上）に供する時、物品は室温よりかなり高いか、または低い意図した使用温度にさらされる場合がある。当業者は、潜在的な種々の意図した用途および使用温度のゆえに、選択された特性が種類と大きさの両方で広く異なりうることを認めるであろう。例えば、室温で本発明のグラフィックフィルムは、好ましくは約 50 ～ 約 1400 MPa、より好ましくは約 300 ～ 約 650 MPa の引張弾性率、約 15 MPa 未満、より好ましくは約 10 MPa 未満である 60 秒後の残留応力、約 85 % 未満、より好ましくは約 75 % 未満である 24 時間後の歪回復および約 1.1 未満、より好ましくは約 1.05 未満、最も好ましくは約 1.0 に等しい変形指数を有する。室温で本発明のテープ裏地は、好ましくは約 70 MPa ～ 約 415 MPa、より好ましくは約 140 MPa ～ 約 345 MPa の引張弾性率、約 9 MPa 未満、より好ましくは約 5 MPa 未満である残留応力（600 % / 分の速度で 100 % 伸ばし、60 秒間にわたり伸びた位置で保持された後）、約 70 % 未満、より好ましくは約 50 % 未満である 24 時間後の歪回復および約 1.05 未満、より好ましくは約 1.02 未満、最も好ましくは 1.0 に等しい変形指数を有する。室温で本発明の再帰反射性シーティング裏地は、約 10 ～ 約 1000 MPa、より好ましくは約 15 ～ 約 100 MPa の引張弾性率を有する。意図した使用温度で本発明の物品は、ASTM D882 - 95 A を用いて評価した時に、好ましくは少なくとも約 80 %、より好ましくは少なくとも約 200 % の伸び - 破断（elongation to break）も有する。

10

20

【0035】

本発明の幾つかのブレンドは、典型的な軟質 PVC フィルムより良好な非粘着特性（すなわち、巻き上げることができ、その後、隣接フィルム層または隣接繊維に接着せずに巻き出すことができるフィルムまたは繊維に成形される能力）を有する。これは、本発明のブレンドを含有する物品のロール加工（すなわち、巻き取られ、任意に巻き出され、一本のロールまたはそれ以上のロール上に再巻き取りされるウェブまたはストランドを用いる実質的に連続ベースの製造）を助ける。

【0036】

必要ならば、本発明のフィルムおよび繊維は多層構造を有することが可能である。例えば、フィルムおよび繊維は、ポリオレフィンと炭化水素樹脂のブレンドを含むコア、および異なる高分子材料から製造された一層以上の別の（例えば外皮）層を有することが可能である。別の層は、密着促進、接着剤剥離、高い耐粘着性などの所望の表面特性、嵩特性または光学特性、またはインキ受容性、縫製適性、洗濯適性、溶接適性、耐候性、耐引掻性または耐摩耗性、耐溶剤性、耐落書きまたは光管理（例えば、光散乱、反射、屈折、偏光、光沢、反射防止または配色）などの特性の改善を提供することが可能である。別の層の使用はブレンドを含有する物品の総合的コストを下げるのも助ける。別の層は互いに同じであるか、または互いに異なることが可能である。本発明の多層フィルムを溶融加工する時、隣接層中の材料は特に溶融粘度に関して完全に化学的または物理的に適合性であるか、調和している必要はない。但し、材料は必要ならば、そのように調和していることが可能である。従って、隣接高分子流れストリーム中の材料が約 1 : 1 ～ 約 2 : 1 の範囲内の相対溶融粘度（材料の粘度の比）を有することが可能であるけれども、こうした材料は、こうした密に調和した溶融粘度を有する必要はない。むしろ、隣接高分子流れストリーム中の材料は、少なくとも約 1 : 5、恐らく約 1 : 50 に至る相対溶融粘度を有することが可能である。

30

40

【0037】

本発明の多層物品を製造する好ましい方法において、層は同時に形成され、溶融状態にある間に接合され、そして冷却される。すなわち、好ましくは、層は実質的に同時に溶融加工される。より好ましくは、層は実質的に同時に共押出される。こうして成形された物品

50

は一体化構造を有し、種々の有用な用途を有する。こうした多層物品は、少なくとも2層、より好ましくは少なくとも3層の構造を有する。必要ならば、多層物品の層は個々に成形し、後で互いに貼合わせることにも可能であるか、または1層は移動するウェブとして成形し、その層上に後続の層をキャストすることが可能である。別の着色層は、様々なやり方で、例えば、別の層に染料を添加することにより、または別の層の表面にインキまたは他の適する着色剤を被着させることにより作ることが可能である。層は、保護上塗層などの分離層または剥離ライナーなどの除去可能層であることも可能である。

【0038】

代表的な別の層材料には、「エルヴァックス」(ELVAX(登録商標))という商品名で、イー・アイ・デュポン・ヌムール(E. I. Du Pont de Nemours, Inc.)によって販売されているものなどのエチレン/酢酸ビニルコポリマー、
 「バイネル」(BYNEL(登録商標))という商品名で、E. I. Du Pont de Nemours, Inc.によって販売されているもの(例えば、酢酸ビニル含有率18重量%のBYNEL(登録商標)3101アクリレート変性エチレン酢酸ビニルおよびBYNEL(登録商標)3860アルデヒド変性エチレン酢酸ビニル)などの変性エチレン/酢酸ビニルコポリマー、
 「ポリ・イー・ティー・エイチ2205イー・エム・エー」(POLY-ETH2205EMA(登録商標))という商品名で、ガルフ・オイル・アンド・ケミカルズ社(Gulf Oil and Chemicals Co.)によって販売されているものなどのエチレンとメチルアクリレートのコポリマー、
 「サーリン」(SURLYN(登録商標))という商品名で、E. I. Du Pont de Nemours, Inc.によって販売されているものなどのエチレン/(メタ)アクリル酸コポリマー、
 「モディック」(MODIC(登録商標))という商品名で、三菱化学(Mitsubishi Chemical Co.)によって販売されているものなどの無水マレイン酸変性ポリオレフィンおよびポリオレフィンのコポリマー、
 「ブイ・エム・エックス」(VMX(登録商標))という商品名で、三菱化学によって販売されているものなどの均質に分散したビニルポリマーを含むポリオレフィン(例えば、全酢酸ビニル含有率50%のエチレン/酢酸ビニル系製品であるFN-70および分散したポリメチルメタクリレートを含み、酢酸ビニル含有率23%およびメチルメタクリレート含有率23%であるエチレン/酢酸ビニル系製品であるJN-70)、
 ビー・ピー・ケミカルズ(B. P. Chemicals)によって販売されている「ポリボンド」(POLYBOND(登録商標))
 (アクリル酸がグラフトされたポリオレフィンであると考えられている)、
 カンタム・ケミカルズ(Quantum Chemicals, Inc.)によって販売されている「プレキサー」(PLEXAR(登録商標))
 (官能基がグラフトされたポリオレフィンであると考えられている)、
 「プリマコル」(PRIMACOR(登録商標))という商品名で、Dow Chemical Co.によって販売されているものなどのエチレンとアクリル酸のコポリマー、
 「ヌクレル」(NUCREL(登録商標))という商品名で、E. I. Du Pont de Nemours, Inc.によって販売されているものなどのエチレンとメタクリル酸のコポリマー、
 Eastman Chemicals, Inc.によって販売されているものなどのエチレンとメチルアクリレートのコポリマー、
 「ロタデル」(LOTADEL(登録商標))AX-8900という商品名で、エルフ・アトケム・ノース・アメリカ(Elf Atochem North America)によって販売されているものなどのエチレン、グリシジルメタクリレート、メチルメタクリレートを含むターポリマー、および
 「モルサン」(MORTHANE(登録商標))PN09-200という商品名で、モートン・ケミカルズ(Morton Chemicals, Inc.)によって販売されているものなどの熱可塑性ポリウレタンが挙げられる。

【0039】

ポリオレフィンと炭化水素樹脂のブレンドは、充填剤、染料、顔料、核剤、可塑剤、酸化防止剤、難燃剤、UV安定剤またはUV吸収剤、熱安定剤、および押出助剤と滑剤などの加工助剤を含む種々の補助剤と組み合わせることが可能である。凝集強度および剛性を高めるために、例えば、白土、珪酸、珪酸カルシウム、シリコ-アルミネート、微細ファー

10

20

30

40

50

ネスブラックおよび微細サーマルブラックを添加することが可能である。耐酸性および耐薬品性を高めるとともに気体透過性を減少させるために、マイカ、グラファイトおよびタルクなどの板状の顔料および充填剤を添加することが可能である。インキ受容性、縫製適性、洗濯適性および例えば、RF、HF、熱エネルギーまたは超音波エネルギーを用いる溶接適性などの特性を付与するか、または特性を改質するために種々の補助剤を添加することが可能である。色、不透明度および光沢などのブレンドの光学的特性を改質するために、顔料、充填剤および染料も使用することができる。その他の充填剤には、ガラスまたは高分子ビーズあるいは高分子バブル、金属粒子および繊維などを挙げることが可能である。典型的には、顔料および充填剤は、ブレンドの全重量を基準にして約0.1～約50重量%の量で用いられる。同様に、本発明の物品中で用いられるどの別の層にも補助剤を添加することができる。

10

【0040】

多官能性アクリレート、ベンゾフェノン、ベンゾフェノンの誘導体、およびアクリロイルオキシベンゾフェノンなどの置換ベンゾフェノンなどの架橋剤は本発明の幾つかのブレンドに添加することが可能であり、耐溶剤性、アフィン変形特性または引張弾性率などのブレンドの特性を改善するために用いることが可能である。こうした架橋剤は、好ましくは熱活性化されるのではなく、代わりに紫外線または電子ビーム線などの電磁放射線源によって活性化される。架橋剤を用いる場合、架橋剤は、ブレンドの全重量を基準にして約0.01～約5.0重量%の量で添加される。本発明の物品中で用いられるどの別の層にも架橋剤を添加することも可能である。

20

【0041】

火災開始または火災伝播に対する抵抗性を改善するために難燃剤を添加することが可能である。例には、デカプロモジフェニルオキシドなどの臭素化芳香族化合物、三酸化アンチモンまたは五酸化アンチモンなどのアンチモン化合物、アルミニウム三水和物、WO第99/28128号に記載された難燃剤および臭素化イミド、三酸化アンチモン、ならびにポリエチレンポリマーの難燃性ブレンドを含有するPEコンセントレート1Nat-2P-Wという商品名で、エム・エー・ハンナ・コープ(M.A.Hanna Corp.)によって販売されている難燃性ポリエチレンコンセントレートが挙げられる。難燃剤を用いる場合、難燃剤は、典型的には、ブレンドの全重量を基準にして約1～約50重量%の量で添加される。本発明の物品中で用いられるどの別の層にも難燃剤を添加することもできる。

30

【0042】

加工を改善するか、またはUV線または熱によって引き起こされる環境老化から保護するために、酸化防止剤、紫外線吸収剤(UVA)または安定剤を用いることが可能である。適するUVAには、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾールおよびベンゾキサジノンが挙げられる。適する安定剤には、ラジカル捕捉剤(例えば、ヒンダードアミンおよびヒンダードベンゾエート)およびヒドロペルオキシド分解剤(例えば、ヒンダードアミンおよびホスフェート)が挙げられる。酸化防止剤、UVAおよび安定剤は、典型的には、ブレンドの全重量を基準にして約0.1～約5.0重量%の量で用いられる。本発明の物品中で用いられるどの別の層にも酸化防止剤、UVAおよび安定剤を添加することも可能である。

40

【0043】

ポリオレフィンおよび炭化水素樹脂ならびに一切の任意の補助剤のブレンドは、原料の実質的に均質な分配をもたらすいかなる方法を用いても実施することが可能である。適する方法には、溶融ブレンド、溶媒ブレンド、物理的混合および共押出が挙げられる。適するブレンド装置は容易に入手でき、当業者に対して精通されている。

【0044】

本発明のフィルムおよび繊維は、技術上周知されている様々な型の装置および多くの溶融加工技術(典型的には押出技術)を用いてブレンドから製造することができる。こうした装置および技術は、例えば、米国特許第3,565,985号(シュレンク(Shrenk

50

k)ら)、第5,427,842号(ブランド(Bland)ら)、第5,589,122号(レオナルド(Leonard)ら)、第5,599,602号(Leonard)ら)および第5,660,922号(ヘリッジ(Herridge)ら)において開示されている。所望の層数および押し出す材料の種類に応じて、例えば、単マニホールダイまたは多マニホールダイ、紡糸口金、フルムーンフィールドブロック(ルイス(Lewis)ら)による米国特許第5,389,324号に記載されたものなど)または他の型の溶融加工装置を用いることが可能である。フィルムを複数の個々のサブフィルムに分割し、その後サブフィルムを互いに積み重ねて最終フィルム中の層数を増やす層マルチプライヤーも使用することが可能である。

【0045】

10

本発明の多層物品中の層間の接着性を強化するために繋ぎ層を必要ならば用いることが可能である。繋ぎ層中で有用な材料には、上述した種々の別の層材料が挙げられるが、それらに限定されない。

【0046】

本発明の物品(例えば、フィルムおよび繊維)を適するコレクター上にキャストするか、または押出することが可能であり(任意に溶媒の補助で)、そのまま使用することが可能である。例えば、カレンダーリング、表面処理、後続の被覆工程または当業者に対して精通されている他の加工技術を用いて、必要ならば物品をさらに加工することが可能である。幾つかの用途向けに、得られたフィルムまたは繊維の機械的特性を変えるために、使用前にフィルムまたは繊維は好ましくは配向される(例えば、延伸される)。適する配向装置は容易に入手でき、当業者に対して精通されている。一つ以上の延伸工程および一つ以上の延伸温度を用いて、一軸配向または二軸配向を行うことが可能である。機械延伸については、好ましくは、適する長さ方向または交差方向延伸装置を用いてフィルムを延伸することによりブレンドのTgとTmとの間の温度または二つ以上の温度で配向を行うことが可能である。これらの装置は逐次または同時に運転することが可能である。ブローフィルムについては、フィルムのチューブをブローしてチューブの直径を増加させることにより、好ましくは、ブレンドのTM付近またはTmより高い温度または二つ以上の温度で配向は行われる。

20

【0047】

本発明の物品は、改善された寸法安定性を提供するために、任意に、配向工程または二つ以上の配向工程後に選択された温度(典型的にはブレンドの融点未満)で熱処理することが可能である。適するいかなる熱処理および熱処理方法も使用することが可能である。好ましくは、熱処理中に物品は拘束される。例えば、物品は配向後に加熱チャンバに通すことが可能である。

30

【0048】

必要ならば、一層以上の機能層を本発明の物品に被着させることが可能である。例えば、接着剤層をフィルムの主表面の少なくとも一つに被着させてもよい。接着剤層は、圧力、熱、電磁エネルギー、溶媒またはそれらのどの組み合わせによっても活性化することができ、様々な化学的組成を有することが可能である。適する接着剤は、例えば、ポリ(オレフィン)、ブロックコポリマー、アクリレート、ゴム/樹脂またはシリコーンに基づくことが可能である。接着剤は、ロータリーロッドダイ、スロットダイまたはグラビアロールなどのいずれかの従来の被覆装置を用いて従来の塗布量(例えば、0.0001~0.02g/cm²)で被着させることが可能である。その他の機能層も使用することが可能である。従って、例えば、インキ受容性、研磨層、再帰反射性層または他の光管理層(例えば、2001年2月14日出願の発明の名称が「再帰反射性物品および方法(RETROREFLECTIVE ARTICLE AND METHOD)」である同時係属出願第09/783,361号に記載されたような再帰反射性エレメントの層)、感光性層、剥離層または他の機能層を用いることが可能である。本発明の物品は、物品への機能層の接着性を強化するために表面処理(例えば、化学下塗剤被覆、火炎処理、コロナ放電処理または当業者に対して精通されている他の表面処理により)することが可能である。

40

50

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明の物品を様々な用途で用いることが可能である。例えば、本発明のフィルムは、シーティング製品（例えば、装飾シーティング、反射シーティングまたはグラフィックシーティング）、配管材料、転写紙材料、フローリング材料（例えば、ビニルフロアタイルまたはビニルロール製品の代替品として）、陳列（shelf）紙、窓フィルム、可撓性包装フィルム、印刷用粘着シート、テープ裏地、消費者アパレルおよび履き物の中で用いることが可能である。一般に、こうしたフィルムは約 $25\mu\text{m}$ ～約 $500\mu\text{m}$ の厚さを有する。所望の用途に応じて、 $25\mu\text{m}$ 未満または $500\mu\text{m}$ より厚い厚さも用いることが可能である。反射性シーティング製品には、上述した同時係属出願第09/783,361号に記載された非ゴム弾性フィルム層を有する製品が挙げられる。この特許出願の開示は本明細書に引用して援用する。

10

【0050】

本発明の繊維は、フロアマット（例えば、玄関マット）、カーペット、織布または不織布および他の用途中で用いることが可能である。繊維はモノリシックであるか、または多層構造（例えば、コア-シェル構造）を有してもよい。繊維は本発明のブレンドから完全に製造することが可能であるか、または他の材料の1層または二層以上の層（例えば、コア内に、または一層以上のシェル層内に、あるいはコアと一層以上のシェル層の両方内に本発明のブレンドを有するコア-シェル構造）を含むことが可能である。繊維は意図した用途に応じて様々な厚さを有することが可能である。

20

【0051】

本発明の物品の特性を以下の実施例で更に例示する。特に指示がない限り、すべての部および百分率は重量による。

【実施例1】

【0052】

「ブラベンダー」（BRABENDER（登録商標））混合ヘッド（シー・ダブリュー・ブラベンダー・インストルメント（C.W.Brabender Instruments, Inc.））を用いて、REXFLEX WL203ポリプロピレンFPO（Huntsman Corp.）とPICCOLYTE C135テルペン炭化水素樹脂（Hercules Inc.）の混合物に基づく幾つかのブレンドをポリオレフィン含有率70%、60%、50%または40%および炭化水素樹脂含有率30%、40%、50%または60%で配合した。炭化水素樹脂を含まない対照組成物およびブレンドを180分で3分にわたり100rpmのローター速度で配合した。その後、熱盤が180～200に加熱されていた液圧プレスを用いて、配合した対照組成物およびブレンドを厚さ約0.5～1mmのフィルムにプレスした。プレスしたフィルムを加熱された熱盤から取り出し、第2のプレス内の水冷熱盤間に直ちに再挿入し、圧力下に置いてフィルムを冷却させた。フィルムを手で操作すると、フィルムがビニル様の感触を有し、非ゴム弾性であり、適合性であり、ドレープ性であったことが実証された。炭化水素樹脂30%または40%を含むブレンドも手によるアフィン変形性であった。フィルムは低伸び速度で手によるデッド延伸性であったけれども、フィルムは高伸び速度で手によって引裂が可能であった。これらの特性は、典型的な可塑化PVCフィルムをきっちり模倣していた。

30

40

【0053】

フィルムの動的機械的特性は、-60から80に3/分で上がる温度スキャンを用いて、1Hzおよび公称歪0.1%でRHEOMETRICS（商標）Solid Analyzer IIを用いて7～10日後に測定した。

【0054】

図1の曲線12、13、14、15および16は、100%ポリプロピレン（曲線12）および炭化水素樹脂30%、40%、50%および60%を含むブレンド（それぞれ曲線13、14、15および16）に関するタンデルタ対温度を例示している得られた動的機械的分析（DMA）曲線を示している。炭化水素樹脂含有率が増加するにつれて、タンデ

50

ルタピークのシフト位置によって証明されるようにガラス転移温度（ T_g ）が系統的に上昇した。各ブレンドの単一 T_g は、ブレンドが相溶性で混和性であることを示している。図1aの曲線17、18および19は、三種の代表的な可塑化PVC樹脂に関するタンデルタ対温度DMA結果を例示している。これらの樹脂は、ポリオレフィンと炭化水素樹脂の適するブレンドを選択することにより容易に模倣され得る異なる T_g 値を有する。これは、PVCフィルムの温度依存性挙動に釣り合わせるか、または模倣することを容易にする。

【0055】

図2の曲線22、23、24、25および26は、100%ポリプロピレン（曲線22）および炭化水素樹脂30%、40%、50%および60%を含むブレンド（それぞれ曲線23、24、25および26）に関する貯蔵弾性率を示している。図2aの曲線27、28および29は、三種の代表的な可塑化PVC樹脂に関する貯蔵弾性率を例示している。図2で示したように、炭化水素樹脂の割合を増加させるとブレンドの室温貯蔵弾性率も増加した。これは、PVCフィルムの貯蔵弾性率挙動および「ハンド」に釣り合わせるか、または模倣することを容易にする。炭化水素樹脂の割合を増加させることによってブレンドの高温貯蔵弾性率をも低下した（例えば、60～70で）。上で論じたように、この後者の効果はこれらのブレンドから製造されたフィルムの不規則表面への被着を助けることが可能である。こうした表面にフィルムを首尾よく順応させる（軟化させ）ために熱を使用できるからである。炭化水素樹脂60%を含有するブレンドは、実際に、図2aの曲線で示した比較PVCフィルムより高温で良好な順応性を有していた。

【実施例2】

【0056】

幅254mmの3層「クローレン」（CLOEREN（登録商標））共押出ペーンダイ、水冷キャストイングロールおよび下流巻き上げ設備を用いて、幾つかの3層フィルムを製作した。34mmバーストルフ（BERSTORFF（登録商標））同時回転二軸スクリーユ押出機内で、REX FLEX WL203 FPOポリオレフィン60%、50%または40%およびPICCOLYTE C135テルペン炭化水素樹脂40%、50%または60%を含むブレンドを配合し、ダイの中心層にフィードした。二台の独立一軸スクリーユ押出機から送出された、酢酸ビニル12.0%およびメルトフローインデックス8.0のELVAX（登録商標）3134（デュポン社（DuPont Co.））ポリ（エチレン-コ-酢酸ビニル）をダイの二表面層にフィードした。表面層がフィルム全体のそれぞれ15%であり、中心層がフィルム全体の70%であるように三台の押出機からの流量を調節した。キャストイングロールを23に冷却した。厚さ0.08mmのフィルムと厚さ0.8mmのフィルムの両方を各ブレンドからキャストイングした。より厚いフィルムを用いて、75の温度および100%/秒の延伸速度で二軸延伸フィルム作成した。すべての延伸を同時に行って、釣り合った延伸比2×2、3×3、4×4および6×6のフィルムを作成した。

【0057】

フィルムを手で操作すると、フィルムがビニル様の感触を有し、非ゴム弾性であり、適合性であり、ドレープ性であり、手によるアフィン変形性であったことが実証された。フィルムは低伸び速度で手によるデッド延伸性であったが、フィルムは高伸び速度で手により引裂可能であった。フィルムは実質的に等方性挙動を有していた。すなわち、フィルムの物理的特性はフィルムの平面の二つの直交方向（この場合、二つの配向方向）の各々で実質的に同じであった。

【0058】

引張-破断試験、応力緩和試験および歪回復試験を用いて、薄いキャストフィルム（0.08mm）および二軸延伸フィルムの機械的試験を7～10日後に行った。

【0059】

次の通り行った引張-破断試験を用いて引張弾性率および変形指数を得た。幅12.7mmのフィルムサンプルを50.8mmのゲージ長で引張試験機内に入れた。引張試験機を

10

20

30

40

50

1 % 歪みまで 25 . 4 mm / 分 (50 % / 分) のクロスヘッド速度で運転し、その後、サンプルが破壊するまで 305 mm / 分 (600 % / 分) で運転した。引張弾性率を 0 . 5 % ~ 1 % 歪みの間の正割弾性率として記録した。変形指数を降伏応力対引張応力の比として記録した。

【0060】

次の通り行った応力緩和試験を用いて残留応力および歪回復を得た。幅 12 . 7 mm のフィルムサンプルを 50 . 8 mm のゲージ長で引張試験機内に入れた。二つの基準マークをサンプル上で 50 . 8 mm 離して置いた。基準マークが 101 . 6 mm 離れるように引張試験機を 100 % 歪みまで 305 mm / 分 (600 % / 分) のクロスヘッド速度で運転した。サンプルを 100 % 歪みで 60 秒間にわたり保持し、残留応力を記録した。サンプルを引張試験機から取り出し、放置して室温で 24 時間にわたりベンチトップ上で拘束せずに回復させた。基準マーク間の新たな長さを記録し、サンプルがベンチトップ上で回復するにつれて失われた元の歪みの百分率として歪回復を計算した。

10

【0061】

キャストフィルムおよび二軸延伸フィルムに関するデータは図 3、4、5 および 6 で見ることができる。図 3 は、炭化水素樹脂 40 %、50 % または 60 % を含むブレンド (それぞれ曲線 34、35 および 36) に関する引張弾性率対延伸比を示している。ポリオレフィンへの炭化水素樹脂の添加はブレンドの引張弾性率を増加させた。十分に高い配向比より上で (例えば、およそ 2 × 2 または 3 × 3 配向で起きる傾向があった最小点または変曲点より上)、増加した配向は、配向されたブレンドの引張弾性率も増加させた。しかし、引張弾性率は、延伸比より炭化水素樹脂含有率によって大幅に影響を受けた。4 × 4 または 6 × 6 で延伸された炭化水素樹脂 60 % を含むブレンドから約 620 ~ 約 700 MPa の引張弾性率値を得た。炭化水素樹脂含有率 60 % で、より低い延伸比で二軸延伸されたフィルムは、降伏の前に起きる破壊により脆い傾向があった。二軸延伸比を 3 × 3 以上に増加させるにつれて、これらのフィルムは、より延性になり、降伏点を越える伸びを実現した。従って、キャストイングされた、または 2 × 2 まで二軸延伸された炭化水素樹脂 60 % を含むフィルムは脆かったけれども、3 × 3、4 × 4 および 6 × 6 に二軸延伸された類似フィルムは、それぞれ 283 %、211 % および 163 % の破断点伸びを実証した。

20

【0062】

図 4 a は、炭化水素樹脂 50 % を含むブレンドから作成された、それぞれキャストイングされたフィルムサンプル (曲線 40)、または 2 × 2 (曲線 41) あるいは 3 × 3 (曲線 42) で延伸されたフィルムサンプルに関する応力歪曲線 40、41 および 42 を示している。曲線 40 は非アフィン変形を示している。図 4 a の曲線 41 および 42 は、累進的により高いアフィン変形度を示している。上述したように、点 43 は、曲線 40 について観察された降伏点である。点 46 は変曲点であり、曲線 42 に関する降伏点とみなされる。図 4 a の点 43 の垂直高さは曲線 40 に関する降伏応力を示し、点 44 の垂直高さは曲線 40 に関する引張応力を示している。図 4 a の点 43 の水平区域は曲線 40 に関する降伏歪みを示し、点 45 の水平区域は曲線 40 に関する引張歪みを示している。

30

【0063】

図 4 は、炭化水素樹脂 40 %、50 % および 60 % を含むブレンド (それぞれ曲線 47、48 および 49) に関する変形指数対延伸比を示している。ポリオレフィンへの炭化水素樹脂の添加はキャストフィルムの非アフィン変形を引き起こす傾向があった。しかし、二軸延伸比が増加するにつれて、変形指数は減少し、適切に高い延伸比で 1 . 0 (完全にアフィン変形) に近づいた。従って、変形指数は、最高炭化水素樹脂含有率でさえ 1 . 0 に制御することができた。これらの最高炭化水素樹脂含有率材料は、図 5 および 6 で示したように最もデッドな延伸 (適合性) 特性も実証したので重要である。例えば、6 × 6 に延伸された炭化水素樹脂 60 % の材料に関しては、残留応力は 10 . 7 MPa であり、24 時間歪回復は 49 % であった (図 5 の曲線 56 および図 6 の曲線 66 を参照すること)。

40

【実施例 3】

【0064】

50

公称直径約 62 mm の 3 層環状ダイを用いて幾つかの 3 層ブローフィルムを製作した。B R A B E N D E R コニカル二軸スクリュウ押出機内で、R E X F L E X W L 2 0 3 F P O ポリオレフィン 60 %、50 % または 40 % および P I C C O L Y T E C 1 3 5 テルペン炭化水素樹脂 40 %、50 % または 60 % を含むブレンドを配合し、ダイの中心層にフィードした。二台の独立一軸スクリュウ押出機から送出された、酢酸ビニル含有率 12 . 0 % およびメルトフローインデックス 0 . 3 5 の E L V A X (登録商標) (D u P o n t C o .) ポリ(エチレン - コ - 酢酸ビニル)をダイの二表面層にフィードした。実施例 2 の場合のように、表面層がフィルム全体のそれぞれ 15 % であり、中心層がフィルム全体の 70 % であるように三台の押出機からの流量を調節した。巻取速度およびバブルエア圧を調節して、8 × 2 の公称 M D × T D および約 0 . 1 mm の最終フィルム厚さを与えた。実施例 2 に記載した方法を用いて、ブローフィルムの機械的特性を機械方向および横方向で評価した。これらのブローフィルムに関するデータを図 7、8、9 および 10 で見ることができる。図 7 は、機械方向および横方向(それぞれ曲線 7 1 および 7 2)の引張弾性率対炭化水素樹脂含有率を示している。図 8 は、機械方向および横方向(それぞれ曲線 8 1 および 8 2)の変形指数対炭化水素樹脂含有率を示している。図 9 は、機械方向および横方向(それぞれ曲線 9 1 および 9 2)の残留応力対炭化水素樹脂含有率を示している。図 10 は、機械方向および横方向(それぞれ曲線 10 1 および 10 2)の歪回復対炭化水素樹脂含有率を示している。図 3 にも示したように、図 7 は、引張弾性率が延伸比によるよりも炭化水素樹脂含有率によって多く影響されたことを例示している。ブローフィルム法からの不釣り合い延伸比が 8 M D × 2 T D であっても、ブローフィルムの引張弾性率は両方の試験方向で同じであるようであった。ブロー法により生じた配向は、実施例 2 で用いられたテンター法により生じた配向ほどには高くない場合があった。観察された変形指数がブローフィルムに関して一般により高かったからである(図 4 の曲線 4 6 と図 8 の曲線 8 1 および 8 2 を比較すること)。しかし、変形指数を下げるための配向を高める利点は図 8 でやはり見ることができる。図 8 において、M D 変形指数(曲線 8 1)は横方向変形指数(曲線 8 2)より低い。これは、機械方向のより高い延伸比によって引き起こされたと思われる。実施例 2 のテンター法フィルムがそうであったように、実施例 3 のブローフィルムも、より高い炭化水素樹脂濃度で改善されたデッド延伸特性(低残留応力および低歪回復)を示した(図 5、6、9 および 10 を比較すること)。

10

20

30

40

50

【0065】

実施例 1 ~ 3 の結果は、より高い炭化水素樹脂濃度を含むブレンドが室温で高い引張弾性率および高温で低い引張弾性率を有していたことを示している。これは、大きな基板上への薄いフィルム(例えば、グラフィックフィルム)の被着を容易にし、軽度の熱の使用により基板中の凹凸にフィルムを順応させるようにアプリケーションを助ける。実施例 2 および 3 の結果は、より高い炭化水素樹脂濃度が残留応力と歪回復の両方を低下させたことも示している。これらの特性は、可塑性 P V C に非常に似ており、場合によって可塑性 P V C より良好である「デッド延伸」特性を有するフィルムの製作を可能にする。こうした「デッド延伸」特性は、被覆された接着剤を用いてグラフィックフィルムを不規則(形状)表面に強固に被着させることを可能にし、被着されたフィルムがグラフィックの存続期間にわたって下にある不規則表面の形状を保持することを可能にする。テンター法またはブローフィルム法のいずれかによる十分な配向は、変形指数を下げ、よりアフィンな変形を提供する有益な効果も有する。アフィン(均一)変形は、グラフィックを不規則表面に被着させるにもかかわらず、印刷されたグラフィックスの外観を保存するのに助ける。

【実施例 4】

【0066】

実施例 2 の方法を用いて、三種の 3 層フィルムを作成した。「リーストリッツ」(L E I S T R I T Z (登録商標)) 34 mm 同時回転二軸スクリュウ押出機内で、R E X F L E X W L 2 0 3 F P O ポリオレフィン 60 % と P I C C O L Y T E C 1 3 5 テルペン炭化水素樹脂 40 % のブレンドをダイの中心層にフィードした。一軸スクリュウ押出機から送出されたエチレンメタクリル酸コポリマーの S U R L Y N (登録商標) 1705 - 1 亜

鉛イオノマーをダイの外層の一層にフィードした。この層は、最終フィルム構造中で高い光沢で耐溶剤性で耐摩耗性の層を形成した。第2の一軸スクリー押出機から送出された酢酸ビニル含有率18%のBYNEL(登録商標)3101アクリレート変性エチレン酢酸ビニルコポリマーをダイの他の外層にフィードした。この層は、アクリレート系再帰反射性キューブコーナーエレメントの層を被着させるレセプター層を形成した。高光沢層が得られたフィルムの10%であり、コア層が70%であり、レセプター層が20%であるように、三台の押出機からの流量を調節した。BYNEL3101コポリマーの代わりにレセプター層中にBYNEL3860アルデヒド変性エチレン酢酸ビニルコポリマーまたはMORTHANE PN09-200熱可塑性ポリウレタンを用いて、他の二種のフィルムを同様に作成した。三種のすべてのフィルムのレセプター層をコロナ処理して、キューブコーナー再帰反射性エレメントの接着性を促進した。

10

【0067】

図11は、本発明の多層フィルムおよび可塑化PVCに関するタンデルタ対温度を例示する動的機械的分析曲線を示している。三種のすべての多層フィルムは、図11の曲線111として示した似た動的機械的分析曲線を有していた。可塑化PVCは、図11の曲線113として示している。図11は、多層フィルムおよび可塑化PVC(それぞれ曲線115および117)に関する貯蔵弾性率対温度曲線も示している。多層フィルムは、可塑化PVCフィルムの機械的特性ときっちり釣り合っていた。

【実施例5】

【0068】

実施例4の方法を用いて、REXFLEX WL203FPOポリオレフィン80%とPICCOLYTE C135テルペン炭化水素樹脂20%のブレンドを含むコア層、SURLYN1705-1エチレン/(メタ)アクリル酸コポリマーから製造された光沢層を用いて幾つかの3層フィルムを作成した。すべての場合に、レセプター層がフィルムの10%であるように押出機を調節した。たいていの場合にコアがフィルムの70%であるように押出機を調節した。しかし、フィルム5-2においては、コアがフィルムの50%であるように押出機を調節した。フィルム番号ならびにフィルムごとのレセプター層中で用いられた材料の量および種類を表Iに記載している。

20

【0069】

【表1】

30

表I

フィルム番号	レセプター層
5-1	20% バイネル 3101アクリレート変性エチレン酢酸ビニル
5-2	40% バイネル 3101アクリレート変性エチレン酢酸ビニル
5-3	20% バイネル 2014 酸変性エチレン酢酸ビニル
5-4	20% バイネル 2002酸変性エチレンアクリレート
5-5	20% エルヴァックス3165エチレン酢酸ビニル
5-6	20% バイネル 22E695アミン変性酸コポリマー
5-7	20% ヌクレル 0403 エチレン/メタクリル酸コポリマー

40

50

【 0 0 7 0 】

フィルムは可塑化 P V C のように感じた。

【 実施例 6 】

【 0 0 7 1 】

実施例 5 の方法を用いて、R E G A L I T E (登録商標) V 3 1 2 0 部分水素添加炭化水素樹脂とブレンドした R E X F L E X W L 2 0 3 F P O ポリオレフィン 9 0 % または 8 0 % から製造されたコアを用いてフィルムを作成した。フィルムはそれぞれ、S U R L Y N 1 7 0 5 - 1 エチレン / (メタ) アクリル酸コポリマーから製造された光沢層 1 0 % を含んでいた。フィルム番号ならびにフィルムごとのレセプター層およびコア層中で用いられた材料の量および種類を表 I I に記載している。

10

【 0 0 7 2 】

【 表 2 】

表 I I

フィルム番号	レセプター層	コア層
6-1	30% バイネル 3101	60% 20/80 リガライト
	変性EVA	V3120/レックスフレックス WL 203
6-2	20% バイネル 3101	60% 20/80 リガライト
	変性EVA	V3120/レックスフレックス WL 203
6-3	20% バイネル 2014 酸変性	60% 20/80 リガライト
	エチレンアクリレート	V3120/レックスフレックス WL 203

20

【 0 0 7 3 】

フィルムは可塑化 P V C のように感じた。

30

【 実施例 7 】

【 0 0 7 4 】

実施例 4 の方法を用いて、コア層中に蛍光染料を含む 3 層フィルムを作成した。染料を劣化から保護し、フィルムの外層への移行を防いだ。「ホスタゾル」(H O S T A S O L (登録商標)) Y e l l o w 3 G 蛍光染料 (クラリアント・コープ (C l a r i a n t C o r p .)) を押出機においてコア材料ブレンドに添加した。得られたフィルムは可塑化 P V C のように感じた。

【 実施例 8 】

【 0 0 7 5 】

実施例 1 の方法を用いて、比 6 0 : 4 0 のポリオレフィンと炭化水素樹脂を含むフィルムサンプルを 3 4 . 6 5 % の二酸化チタン、0 . 4 2 % の「イルガノックス」(I R G A N O X (登録商標)) 1 0 1 0 酸化防止剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s , I n c .) によって販売されている)、0 . 8 4 % の「イルガフォス」(I R G A F O S (登録商標)) 1 2 酸化防止剤 (C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s , I n c . によって販売されている)、0 . 2 5 % の「チヌヴィン」(T I N U V I N (登録商標)) 3 2 8 U V 吸収剤 (C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s , I n c . によって販売されている) および 0 . 2 5 % の T I N U V I N 7 7 0 ヒンダードアミン光安定剤 (C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s , I n c . によって販売されている) と組み合わせた。各炭化水素樹脂の三つの異なるロットからの三種の異なる炭化水素樹脂 (P I C C O L Y T E

40

50

C 1 3 5、R E G A L R E Z 1 1 3 9またはR E G A L I T E 1 1 4 0)を用いてフィルムを作成した。「アトラス」(A T L A S (登録商標))C I 6 5 A ゼノンアーク(X e n o n A r c)ウェザロメータおよびA S T M試験法G 2 6、方法Aを用いて耐候性を評価した。引張データを5 0 0時間後のすべての9種のフィルムサンプルについて集めた。破断点歪みおよびセグメント弾性率値(1.5~2%歪みの間で測定したもの)は以下の変化を示し、フィルムサンプルの脆化が耐候試験のために起きた程度を示している。P I C C O L Y T E C 1 3 5炭化水素樹脂を含むサンプルについては、破断点歪みおよびセグメント弾性率値の平均変化は、それぞれ-78%および+34%であった。R E G A L R E Z 1 1 3 9樹脂を含むフィルムサンプルについては、平均変化は-12%および+12%であった。

10

【実施例9】

【0076】

実施例8の方法を用いて、34.32%のT i O₂、および実施例8で用いられた二倍量の酸化防止剤、UV吸収剤およびH A L Sを用いてR E G A L R E Z 1 1 3 9またはリガライト(R E G A L I T E)1 1 4 0炭化水素樹脂を含む別のフィルムサンプルを作成した。このフィルムサンプルを1 0 0 0時間にわたりウェザロメータ内で評価した。破断点歪みおよびセグメント弾性率は以下の変化を示し、フィルムサンプルの脆化が耐候試験のために起きた程度を示している。リガルレス(R E G A L R E Z)1 1 3 9樹脂を含むフィルムサンプルについては、平均変化は-73%および+28%であった。リガライト(R E G A L I T E)1 1 4 0樹脂を含むフィルムサンプルについては、平均変化は-6%

20

【実施例10】

【0077】

実施例9の方法を用いて、34.32%のT i O₂、それぞれ0.25の酸化防止剤イルガノックス(I R G A N O X)1 0 1 0およびイルガフオス(I R G A F O S)1 6 8、0.5%のUV吸収剤チヌヴィン(T I N U V I N)3 2 8ならびにそれぞれ0.25重量%のハルスチヌヴィン(H A L S T I N U V I N)7 7 0および「チマソープ」(C H I M A S O R B (登録商標))2 0 2 0(C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s, I n c.によって販売されている)を用いてP I C C O L Y T E C 1 3 5、R E G A L R E Z 1 1 3 9またはR E G A L I T E T 1 1 4 0炭化水素樹脂を含む別のフィルムサンプルを作成した。このフィルムサンプルを5 0 0時間にわたりウェザロメータ内で評価した。破断点歪みおよびセグメント弾性率は以下の変化を示し、フィルムサンプルの脆化が耐候試験のために起きた程度を示している。P I C C O L Y T E C 1 3 5樹脂を含むフィルムサンプルについては、平均変化は+25%および+4%であった。R E G A L R E Z 1 1 3 9樹脂を含むフィルムサンプルについては、平均変化は-2%および+1%であった。R E G A L I T E T 1 1 4 0樹脂を含むフィルムサンプルについては、平均変化は-42%および-15%であった。

30

【実施例11】

【0078】

実施例9の方法を用いて、種々の量の二酸化チタン、酸化防止剤I R G A N O X 1 0 1 0およびI R G A F O S 1 2、UV吸収剤T I N U V I N 3 2 8ならびにH A L S T I N U V I N 7 7 0を用いて炭化水素樹脂を含まないか、またはR E G A L R E Z 1 1 3 9またはR E G A L I T E T 1 1 4 0炭化水素樹脂を含む別のフィルムサンプルを作成した。実験番号および各原料の量を表I I Iで以下に記載している。

40

【0079】

【表3】

表 III

実験番号	ポリオレフィン	炭化水素樹脂	TiO ₂	酸化防止剤	酸化防止剤	UV吸収剤	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
11-7	38.28%	25.4% ²	34.32%	0.84% ³	0.17% ⁴	0.50% ⁵	0.50% ⁶

¹ リガルレズ 1139² リガルレズ 1140³ イルガノックス 1010⁴ イルガフオス 12⁵ チヌヴィン 328⁶ チヌヴィン 770

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

実験番号 11-2 ~ 11-7 のフィルムサンプルを 1000 時間にわたりウェザロメータ内で評価し、その後、ASTM D523-89 および「マイクロ-トリ-グロス」(MICRO-TRI-GLOSS (登録商標)) モデル (Model) 4520 光沢計 (ビー・ワイ・ケー・ガードナー社 (BYK Gardner Co.)) を用いて 60 度光沢差、ASTM D2244-93 を用いて色差および ASTM E313-98 を用い

て黄色度指数差および白色度指数差を評価した。図 1 2 は 6 0 度光沢の結果を示し、実験番号 1 1 - 6 が非常に良好な光沢の保留性をもたらしたことを示している。図 1 3 は色試験の結果を示している。図 1 3 のサンプルごとの第 1 のデータバーは、白色度 / 黒色度シフトの目安である L を示している。第 2 のデータバーは青 / 赤シフトの目安である a を示している。第 3 のデータバーは青 / 黄シフトの目安である b を示している。第 4 のデータバーは L、a および b から計算される E を示している。第 5 のデータバーは白色度指数シフトの目安である WI を示している。第 6 のデータバーは黄色度指数シフトの目安である YI を示している。実験番号 1 1 - 3 は WI も YI も評価しなかった。図 1 3 に示したように、実験番号 1 1 - 6 は特に良好な色安定性をもたらした。

10

【実施例 1 2】

【0 0 8 1】

実施例 2 および 4 の方法を用いて、3 層フィルムを製作し、同時延伸によって比 6 × 6 で二軸配向させた。フィルムのコア層は、4 0 % の R E X F L E X W L 2 0 3 F P O ポリオレフィンと 6 0 % の P I C C O L Y T E C 1 3 5 3 テルペン炭化水素樹脂のブレンドを含んでいた。フィルムの外皮層（それぞれはフィルム構造全体の 1 5 % であった）は E L V A X（登録商標）3 1 3 4 ポリ（エチレン - コ - 酢酸ビニル）を含んでいた。得られた透明グラフィックフィルムを剥離ライナー上にプレコートされていたアクリル感圧接着剤に貼合わせた。

【0 0 8 2】

表面に三つの窪んだ溝を有するアクリル塗装金属パネルに幅 2 5 . 4 m m のフィルム帯を被着させることにより、フィルムの非画像形成サンプルの順応性を試験した。溝を横切ってフィルムを橋かけさせ、その後溝内に伸ばし込んだ時、被着したフィルムがそれぞれ 1 0 %、1 5 % および 2 5 % 伸ばされるような大きさに溝を作った。指圧を用いて、非画像形成フィルムを室温でこれらの溝に伸ばし込んだ。そのフィルムは、破壊せずに溝内に容易に変形した。被着したフィルムを 4 日後に検査し、溝から外に持ち上がる兆候は示さなかった。

20

【0 0 8 3】

ホットロールラミネータを用いて静電印刷画像を転写紙から透明グラフィックフィルムのサンプルに転写した。指圧を用いて、画像形成フィルムの幅 2 5 . 4 m m の帯を室温で溝付きパネルに被着させた。画像形成フィルムは破壊せずに画像の著しい歪みなしに溝内に容易に変形した。フィルムが溝上で橋かけされた後にフィルムおよびパネルを 6 6 ° で 1 分間にわたり加熱することにより、画像形成フィルムの被着を繰り返した。加熱されたフィルムは、破壊せずに画像の著しい歪みなしに溝内に容易に変形した。被着したフィルムを 4 日後に検査し、溝から外に持ち上がる兆候は示さなかった。

30

【0 0 8 4】

プラスチックパネルの面内に成形された深さ 1 5 m m の丸状窪みを有していたプラスチックパネルにも画像形成フィルムのサンプルを被着させた。窪み上にフィルムを橋かけし、指圧およびヒートガンを用いてフィルムを窪み内に伸ばし込むことにより、フィルムをパネルに被着させた。画像形成フィルムは容易に変形し、破壊せずに画像の著しいゆがみなしに窪み内に伸ばし込んだ。被着したフィルムを 4 日後に検査し、窪みから外に持ち上がる兆候は示さなかった。

40

【実施例 1 3】

【0 0 8 5】

実施例 4 の方法を用いて、一連の三種の異なる 4 層フィルムを共押出によって作成した。それぞれ 0 . 2 5 % の「サイテック」（C Y T E C（登録商標））U V 5 3 1 および C Y T E C（登録商標）U V 3 3 4 6 紫外線安定剤を炭化水素樹脂に溶解させ、得られた混合物を溶融し、溶融混合物とポリオレフィンの別個のストリームを計量してペレタイザが装備された 3 4 m m L E I S T R I T Z（登録商標）同時回転二軸スクリュウ押出機に供給することにより、各フィルムのコア層を形成させた。ペレットを第 2 の二軸スクリュウ押

50

出機に、そして4層ダイの第2の層にフィードした。一軸スクリー押出機を用いて、B Y N E L (登録商標) 3 1 0 1 コポリマーおよびそれぞれ0.25%のC Y T E C (登録商標) U V 5 3 1 およびC Y T E C (登録商標) U V 3 3 4 6 紫外線安定剤を含む二つの分割ストリームをダイの第1の層および第3の層に送出した。第1の層は最終フィルム中のレセプター層を形成し、第3の層はコア層と光沢層との間の繋ぎ層を形成した。S U R L Y N (登録商標) 1 7 0 5 - 1 コポリマーおよびそれぞれ0.25%のC Y T E C (登録商標) U V 5 3 1 およびC Y T E C (登録商標) U V 3 3 4 6 紫外線吸収剤を別の一軸スクリー押出機から送出することにより光沢層を形成した。レセプター層、コア層、繋ぎ層および光沢層が全フィルム構造のそれぞれ20%、60%、10%および10%であるように流量を調節した。上述した紫外線安定剤に加えて、三種の異なる4層フィルムは表4で以下に示したコア材料を含んでいた。

【0086】

【表4】

表IV

フィルム番号	コア層の原料
13-1	55% エグザクト™ 3024 ポリオレフィン ¹ 15% エグザクト™ 4033 ポリオレフィン ¹ 30% リガライト™ V3120 樹脂 ²
13-2	80% アドフレックス™ KS 359P ポリオレフィン ³ 20% リガライト™ V3120 樹脂 ²
13-2	50% エグザクト™ 3035 ポリオレフィン ¹ 20% イーストマン™ SP 1305 ポリオレフィン ⁴ 30% リガライト™ V3120 樹脂 ² 0.1 重量%ホスタゾル 3G 蛍光染料 ⁵

1: エクソン・ケミカルズ (Exxon Chemicals, Inc.)

2: Hercules, Inc.

3: Basell Polyolefins

4: Eastman Chemicals, Inc.

5: Clariant Corporation、樹脂に溶解させ、その後、二軸スクリー押出機に計量供給した。

【0087】

ライン速度を変えることによりフィルム番号13-2から0.25mmおよび0.18mmの総厚さを有する二種のフィルムを作成した。対応する層厚さは、これらの二種のフィルムについて同じのままであった。フィルムのすべてのレセプター層表面をコロナ処理した後、コロナ処理済み表面上にアクリレートシロップをキャストリングして、キューブコーナー再帰反射性エレメントの層を作った。

【実施例14】

【0088】

実施例3の方法を用いて、ブローフィルム加工技術を用いて透明、白色または黒色のコア層を有する幾つかの3層ブローフィルムを製作した。これらの3層のフィルムを車両上の可塑化PVCフィルムの代替品、例えば、自動車、トラックおよびオートバイ上のグラフィックフィルムまたは他の装飾紙、ならびに自動車およびトラックのドアおよび窓周りに被着されるブラックアウトフィルムまたは他の装飾トリムとして用いることが可能である。フィルムの順応性は、典型的には車両上で見られる不規則表面または複雑な曲り表面へのフィルムの長期間にわたる密な接着性を確保するために重要である。十分な順応性がな

いと、被着中にフィルム中に溜まった応力は、車両表面からフィルムを引き離させ、端持ち上がりなどの好ましくない作用を被らせうる。さらに、フィルムは、フィルム被着中に取り扱いを容易にするのに十分に自立できるように、好ましくは適切な引張弾性率を有すべきである。

【0089】

透明フィルムおよび白色フィルムは0.06mmの最終厚さを有し、黒色フィルムは0.10mmの最終厚さを有していた。各々の場合、コア層はフィルム構造全体の70%であり、二つの表面層はフィルム構造全体のそれぞれ15%であった。コア層は、可塑化PVCを模倣する順応性および機械的特性をもたらし、顔料（存在するなら）のためのキャリアとして機能した。ブローバブル構造の外部上の表面層は、感圧接着剤（PSA）の後で被着された層のためのレセプター層を提供した。ブローバブルの内部の表面層は、後で被着された装飾インキおよび透明塗料のためのレセプター層を提供した。コア層および表面層のためのすべてのブレンドをブローフィルムの押出の前に配合しペレット化した。サンプル14-6の白色コア層を「バス・ニーダー」（BUSSE KNEADER（登録商標））往復式押出機内で配合した。長さ対直径比26:1の「バーストーフ」（BERSTORFF（登録商標））同時回転二軸スクリーン押出機内で、残りのフィルム層を配合した。

10

【0090】

コア層および表面層のブレンドを送出するために設置された三台の一軸スクリーン押出機によってフィードされた公称直径101.6mmの環状ブローフィルムダイを通してフィルムを押し出した。15%外面層/70%コア層/15%内面層構造を提供するために、圧力および温度ならびに速度を調節した。9×3または5.5×3のいずれかの公称MD×TD比を与えるために、バブル巻取速度およびバブル圧力を調節した。実験番号、各層の組成、総フィルム厚さ、およびフィルムごとのフィルム配向比を表Vで以下に記載している。

20

【0091】

【表5】

表V

フィルム 番号	フィルム タイプ	コア層 (70 重量%)	PSA レセプター層 (15 重量%)	インキレセプター層 (15 重量%)	フィルム厚さ (mm)
14-1	透明	74.7% スクレレル1202HC ¹ 24.9% リガライト T-1140 ² 0.4% チマソルブ944 ³	72.0% バイネル 3101 ⁴ 24.0% マクロメルト 6239 ⁵ 4.0% UV10407 ⁶	68.3% バイネル 3101 19.2% エルヴァロイ 741 ⁷ 3.5% UV10407 7.0% ABC-5000 ⁸	0.06
14-2	透明	74.7% スクレレル1202HC 24.9% リガライト T-1140 0.4% チマソルブ944	72.0% バイネル 3101 24.0% マクロメルト 6239 4.0% UV10407	52.5% バイネル 3101 35.0% エルヴァロイ 741 3.5% UV10407 7.0% ABC-5000	0.06
14-3	透明	74.7% スクレレル1202HC 24.9% リガライト T-1140 0.4% チマソルブ944	72.0% バイネル 3101 24.0% マクロメルト 6239 4.0% UV10407	74.3% スクレレル1202HC 9.2% マクロメルト 6239 3.7% UV10407 4.6% ABC-5000	0.06
14-4	黒色	67.4% スクレレル1202HC 24.2% リガライト T-1140 8.0% ブラック・ベック ⁹ 0.4% チマソルブ944	72.0% バイネル 3101 24.0% マクロメルト 6239 4.0% UV10407	68.3% バイネル 3101 19.2% エルヴァロイ 741 3.5% UV10407 7.0% ABC-5000	0.10
14-5	黒色	67.4% サーリン1705-1 ¹⁰ 24.2% リガライト T-1140 8.0% ブラック・ベック 0.4% チマソルブ944	72.0% バイネル 3101 24.0% マクロメルト 6239 4.0% UV10407	68.3% バイネル 3101 19.2% エルヴァロイ 741 3.5% UV10407 7.0% ABC-5000	0.10
14-6	白色	55.9% サーリン1705-1 18.7% リガライト T-1140 25.0% TI-ビュア R105 ¹¹ 0.4% チマソルブ944	72.0% バイネル 3101 24.0% マクロメルト 6239 4.0% UV10407	74.3% スクレレル1202HC 9.2% マクロメルト 6239 3.7% UV10407 4.6% ABC-5000	0.06

1. ポリ (エチレン-コ-メタクリル酸) 、デュポンパッケージング (Dupont Packaging) 7. 一酸化炭素変性ポリ (エチレン-コ-酢酸ビニル) 、イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール社 (E. I. duPont de Nemours and Co.)
2. 炭化水素樹脂、ハ-キユレス樹脂 (Hercules Resins) 8. プロッキング防止剤、ポリフィル社 (Polyfill Corp.)
3. ヒンダードアミン光安定化剤、チバスペシヤルティケミカルズ (Ciba Specialty Chemicals) 9. カーボンブラック濃縮物、ポリワン社 (PolyOne Corp.)
4. 酸/アクリレート変性ポリ (エチレン-コ-酢酸ビニル) デュポンパッケージング 10. ポリ (エチレン-コ-メタクリル酸) ベースのイオノマー、デュポンパッケージング (Dupont Packaging)
5. ポリアミド樹脂、ヘンケル (Henkel) 11. TiO₂ 顔料、イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール社 (E. I. duPont de Nemours and Co.)
6. 光安定化剤濃縮物、アムベセット社 (Ampecet Corp.)

10

20

30

40

50

【00092】

多くの性能特性をフィルムサンプルごとに評価した。現在自動車用途で用いられ0.05 mmおよび0.09 mmの各フィルム厚さを有する二種の可塑化PVCフィルム(フィルム「PVC-1」および「PVC-2」と呼ぶ)を同様に評価した。実施例2で用いた試験と似た引張-破断試験を用いてヤング率および伸び-破断を測定した。但し、1%歪み

後およびサンプルが破壊するまで、152.4 mm / 分 (600 % / 分の代わりに300 % / 分) の遅いクロスヘッド速度で引張試験機を運転した。実施例2で用いた試験と似た応力緩和試験を用いて残留応力を測定した。但し、100 % の代わりに10 % の伸び後にフィルムサンプルを応力緩和し、152.4 mm / 分のクロスヘッド速度を305 mm / 分の代わりに用いた。

【0093】

実験番号、フィルム厚さ、材料ごとのヤング率、破断点伸びおよび残留応力を表VIで以下に記載している。

【0094】

【表6】

表VI

実験番号	フィルム 厚さ	引張試験				応力緩和	
		ヤング率 (MPa)		破断点伸び (%)		残留応力 (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	---	---

10

20

30

【実施例15】

【0095】

BRABENDER混合ヘッドを用いてポリオレフィン (Exxon Chemical Productsによって販売されているEXACT (登録商標) V3120) と炭化水素樹脂 (Hercules, Inc.によって販売されているREGALITE (登録商標) V3120) を選択された割合で混合して、炭化水素樹脂0 %、10 %、30 %または50 %を含む個々のブレンドを配合した。その後、各ブレンドをプレスし冷却して、厚さ0.2 ~ 0.4 mmの間の透明均質フィルムを作った。

【0096】

ブレンド形成から約4時間および2日後にブレンドごとに歪回復を特性分析した。4時間と2日の間隔の両方で、幅10 mm × 長さ約150 mmの三つの試験帯を各フィルムから切り取った。二つの基準線を50 mm離して各試験帯上に引いた。基準線が最寄りの試験グリップから等距離であるように試験グリップが60 mm離れて設置された機械的引張試験機 (エム・ティー・エス・システムズ・コーポレーション (MTS Systems Corp.) によって販売されている「シンテック」 (SINTECH (登録商標))) の試験グリップ内に試験帯を取り付けた。100 % の伸びを1000 mm / 分のクロスヘッド速度で各試験帯に付与した。伸び直後に、試験帯を試験グリップから取り出し、放置して室温で拘束せずに緩和させた。5分の緩和後に、基準マーク間の距離Lを記録した。ブレンドごとの三つの試験帯測定値を平均し、歪回復を式 % 歪回復 = $100 \% \times (100 - L) / 50$

40

50

に基いて計算した。実験番号、%ポリオレフィン/%炭化水素樹脂、ならびにブレンド形成から4時間および2日後の計算歪回復を表VIIで以下に記載している。

【0097】

【表7】

表VII

実験番号	% ポリオレフィン/ 炭化水素樹脂	4時間歪回復、 %	2日間歪回復、 %
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

10

【0098】

従って、これらのサンプルに関して、実験番号15-1～15-3の未配向フィルムは、50%より大きい歪回復を初期的に示し、実験番号15-4のフィルムは50%未満の歪回復を初期的に示した。しかし、フィルムを放置して物理的特性測定を行う前に二日にわたり熟成した時、実験番号15-3および15-4のフィルムは50%未満の歪回復を示した。これらの歪回復値は、変化の割合は小さくなるけれども追加の熟成後にさらに低下するであろう。

20

【0099】

特開平第2000-273250号において、幾つかの未配向ブレンドフィルムが表IIで報告されており、幾つかの比較未配向フィルムが表IIIで報告されている。フィルム形成と物理的特性測定との間の時間的遅れがあるとしても報告されなかった。これらの報告されたフィルムは、機械方向で13.2～38.5および横方向で13.4～39.5の5分「弾性回復」値（式「弾性回復（%）=（L1-50）/50×100」を用いて計算されたもの、式中、L1は、開放から5分後の信頼指標線間の距離である）を有すると言われている。上に示した式を用いてこれらの値を歪回復値に換算すると、特開平第2000-273250号の報告されたフィルムは、機械方向で61.5～86.8および横方向で60.5～86.6の歪回復値を有していた。これらの報告されたフィルムは、従って上で定義されたようにゴム弾性フィルムであった。

30

【実施例16】

【0100】

実施例15の方法を用いて、BRABENDER混合ヘッドを用いてポリオレフィン（Dow Chemical Co.）によって販売されているATTANE（商標）4404および炭化水素樹脂（Hercules, Inc.）によって販売されているREGALITE（登録商標）V3120）を選択された割合で混合して、炭化水素樹脂0%、20%、25%または30%を含む個々のブレンドを配合した。その後、各ブレンドをプレスし冷却して、厚さ0.2～0.4mmの間の透明均質フィルムを作った。実施例1の方法を用いて、フィルムごとのTgを評価した。図14の曲線141、142、143および144は、100%ポリオレフィン（曲線141）および炭化水素樹脂20%、25%および30%を含むブレンド（それぞれ曲線142、143および144）に関するタンデルタ対温度を例示する得られた動的機械的分析（DMA）曲線を示している。純ポリオレフィンには二つのタンデルタピークを示し、相分離の存在を示唆した。炭化水素樹脂の増加する量がポリオレフィンに添加されるにつれて、二つのタンデルタピークは崩れて単一对称ピークになり、得られたフィルムに関する改善された光学的特性および低下したヘーズを示唆している。従って、炭化水素樹脂は相溶化剤として作用することが可能であり、相分離を抑制することが可能である。

40

50

【 0 1 0 1 】

本発明の種々の修正および変更は当業者に対して明らかであろう。従って、本発明は、本明細書に記載された例証的实施例に限定されるべきではない。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 0 2 】

【 図 1 】ポリオレフィンと炭化水素樹脂の種々のブレンドに関するタンデルタ対温度を例示するグラフである。

【 図 1 a 】三種の可塑化 P V C 樹脂に関するタンデルタ対温度を例示するグラフである。

【 図 2 】ポリオレフィンと炭化水素樹脂の幾つかのブレンドに関する貯蔵弾性率対温度を例示するグラフである。

10

【 図 2 a 】三種の可塑化 P V C 樹脂に関する貯蔵弾性率対温度を例示するグラフである。

【 図 3 】キャストフィルムとしての、または種々の二軸延伸比のポリオレフィンと炭化水素樹脂の幾つかのブレンドの引張弾性率を例示するグラフである。

【 図 4 】キャストフィルムとしての、または種々の二軸延伸比のポリオレフィンと炭化水素樹脂の幾つかのブレンドの変形指数を例示するグラフである。

【 図 4 a 】キャストフィルムとしての、または二つの二軸延伸比のポリオレフィンと炭化水素樹脂の 5 0 : 5 0 ブレンドを含むフィルムに関する応力歪曲線を例示するグラフである。

【 図 5 】キャストフィルムとしての、または種々の二軸延伸比のポリオレフィンと炭化水素樹脂の幾つかのブレンドに関する残留応力を例示するグラフである。

20

【 図 6 】キャストフィルムとしての、または種々の二軸延伸比のポリオレフィンと炭化水素樹脂の幾つかのブレンドに関する歪回復を例示するグラフである。

【 図 7 】ポリオレフィンと炭化水素樹脂のブレンドから製造された幾つかのブローフィルムの機械方向および横方向で測定した引張弾性率を例示するグラフである。

【 図 8 】ポリオレフィンと炭化水素樹脂のブレンドから製造された幾つかのブローフィルムの機械方向および横方向で測定した変形指数を例示するグラフである。

【 図 9 】ポリオレフィンと炭化水素樹脂のブレンドから製造された幾つかのブローフィルムの機械方向および横方向で測定した残留応力を例示するグラフである。

【 図 1 0 】ポリオレフィンと炭化水素樹脂のブレンドから製造された幾つかのブローフィルムの機械方向および横方向で測定した歪回復を例示するグラフである。

30

【 図 1 1 】ポリオレフィンと炭化水素樹脂のブレンドおよび可塑化 P V C に関するタンデルタ対温度および貯蔵弾性率対温度を例示するグラフである。

【 図 1 2 】安定剤を含有するポリオレフィンと炭化水素樹脂のブレンドに関する耐候試験後の 6 0 度光沢の変化を例示するグラフである。

【 図 1 3 】安定剤を含有するポリオレフィンと炭化水素樹脂のブレンドに関する耐候試験後の色変化を例示するグラフである。

【 図 1 4 】ポリオレフィンと炭化水素樹脂の種々のブレンドに関するタンデルタ対温度を例示するグラフである。

【 図 1 】

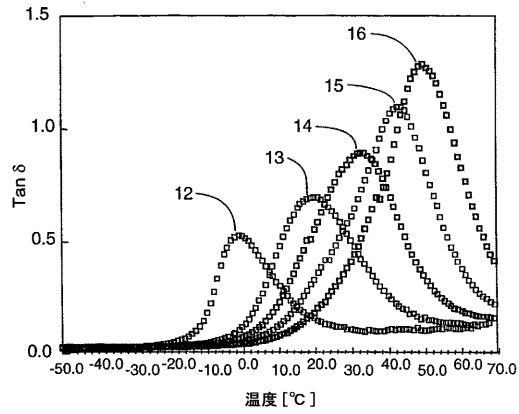


FIG. 1

【 図 1 a 】

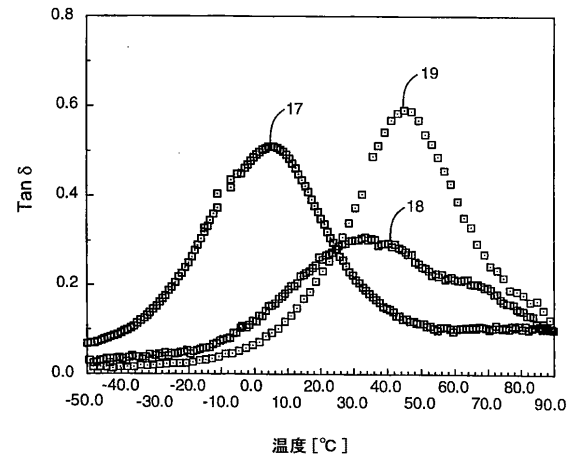


FIG. 1a

【 図 2 】

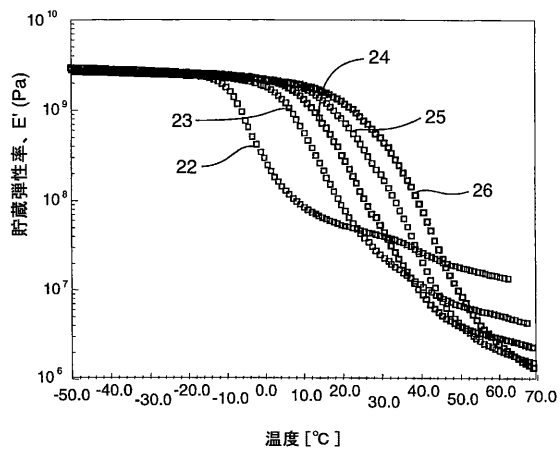


FIG. 2

【 図 2 a 】

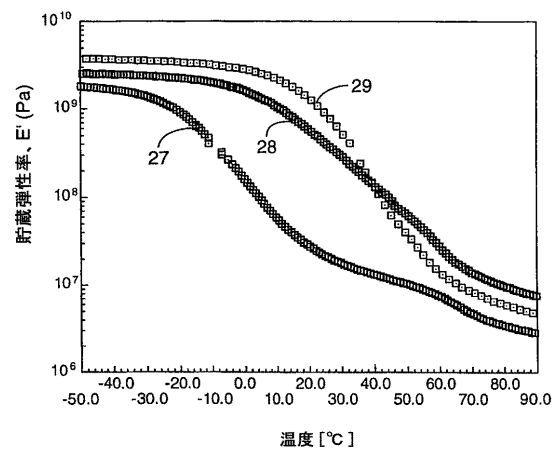


FIG. 2a

【 図 3 】

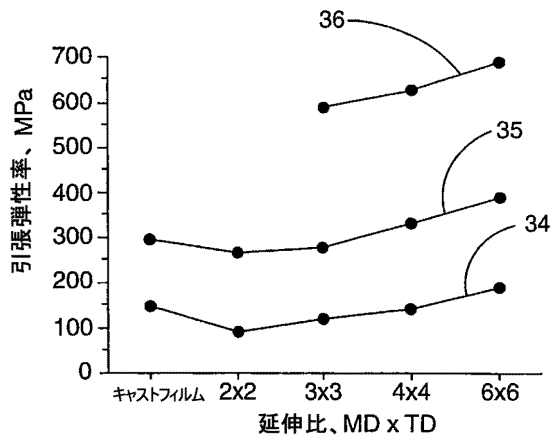


FIG. 3

【 図 4 】

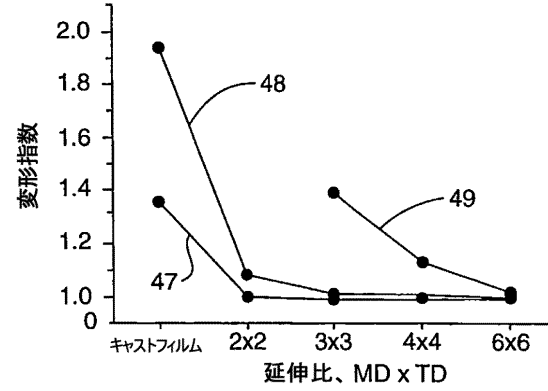


FIG. 4

【 図 4 a 】

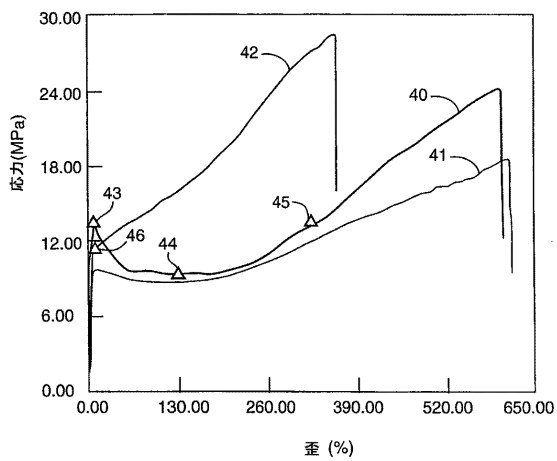


FIG. 4a

【 図 5 】

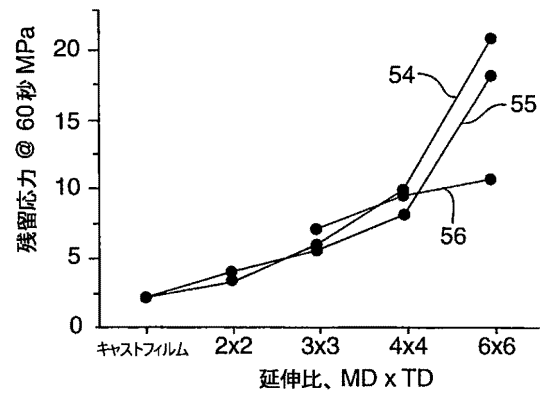
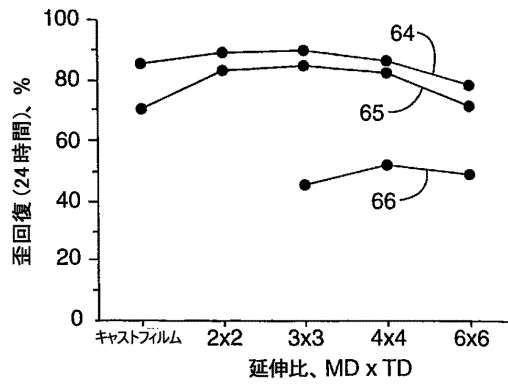
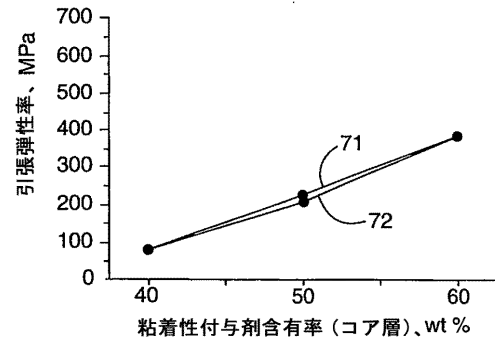


FIG. 5

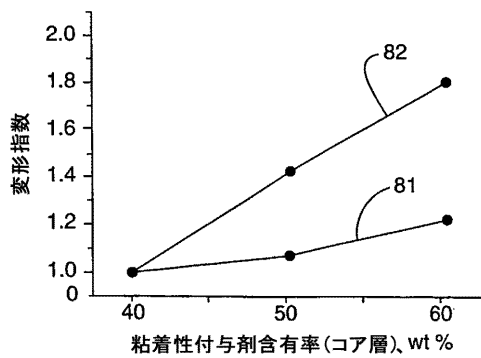
【 図 6 】

**FIG. 6**

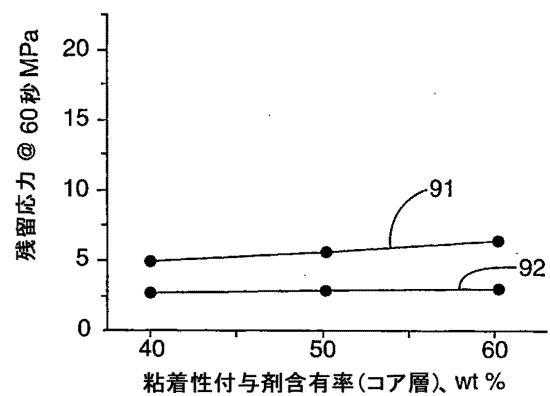
【 図 7 】

**FIG. 7**

【 図 8 】

**FIG. 8**

【 図 9 】

**FIG. 9**

【図 10】

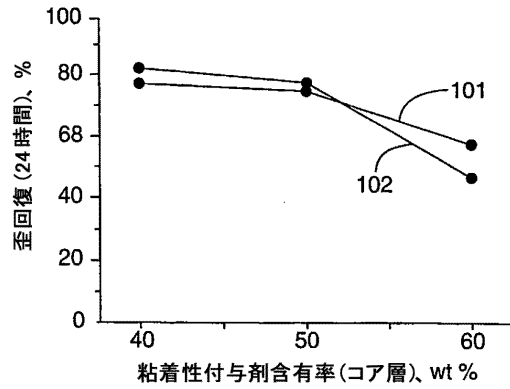


FIG. 10

【図 11】

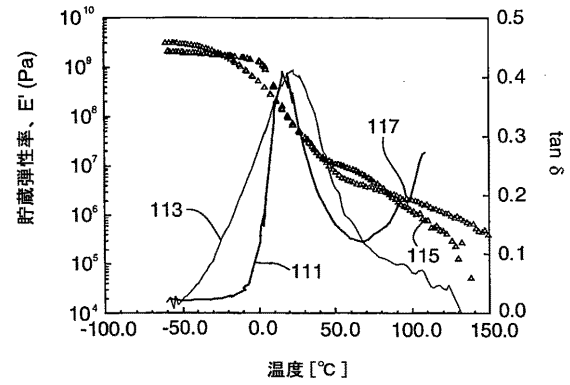


FIG. 11

【図 12】

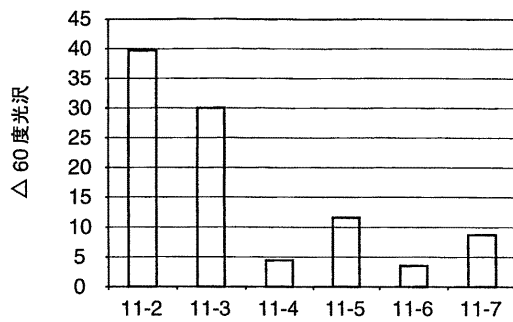


FIG. 12

【図 13】

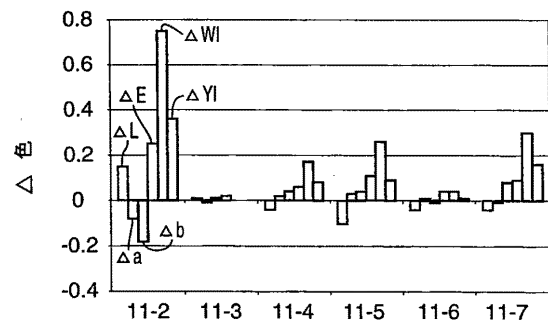
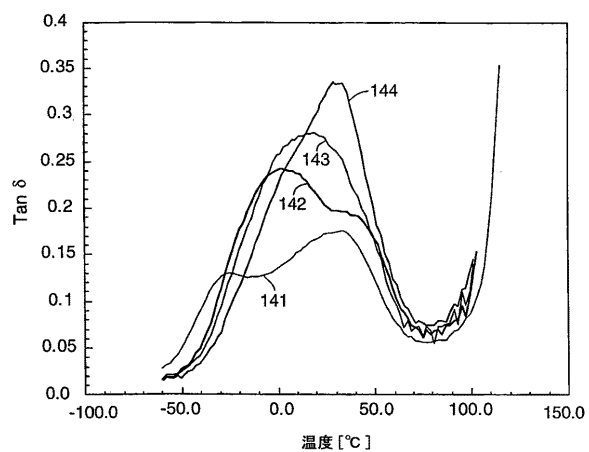


FIG. 13

【 図 1 4 】

**FIG. 14**

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
22 August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/064674 A2(51) International Patent Classification: C08L 23/02,
45/00, C08J 5/18, D01D 5/00, B32B 27/32

(21) International Application Number: PCT/US01/46584

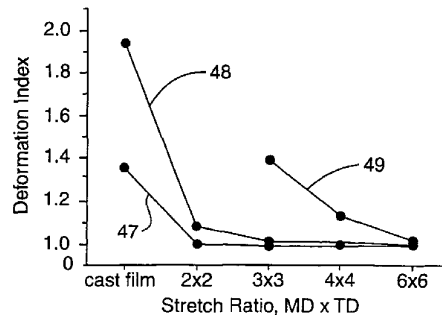
(22) International Filing Date: 6 December 2001 (06.12.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/783,356 14 February 2001 (14.02.2001) US(71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COM-
PANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint
Paul, MN 55133-3427 (US).(72) Inventors: CARTER, Brandt K.; Post Office Box 33427,
Saint Paul, MN 55133-3427 (US); REE, Buren R.; Post
Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US);
OWUSU, Osei A.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN
55133-3427 (US); NAPIERALA, Mark E.; Post Office
Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).(74) Agents: BATES, Carolyn, A. et al.; Office of Intellectual
Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN
55133-3427 (US).(81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT (util-
ity model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), DE (utility model),
DK (utility model), DM, DZ, EC, EE (utility model), ES,
FI (utility model), GB, GD, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM,
PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model),
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KI, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent
(BI, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NI, SN, TD, TG).Published:
— without international search report and to be republished
upon receipt of that reportFor two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: REPLACEMENT FOR PLASTICIZED POLYVINYL CHLORIDE

(57) Abstract: 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.

WO 02/064674 A2

WO 02/064674

PCT/US01/46584

REPLACEMENT FOR PLASTICIZED POLYVINYL CHLORIDE**Technical Field**

This invention relates to films and fibers, and to materials that can serve as substitutes for plasticized polyvinyl chloride (PVC).

Background of the Invention

Plasticized PVC films and tapes are conventionally used for a wide variety of applications including graphic films, retroreflective sheeting, and auto paint masking. PVC has many advantages that have caused it to become a material of choice in such applications. For example, plasticized PVC films can readily be applied to many irregular surfaces. Thus a PVC-based graphic film or retroreflective sheet can be heated slightly above room temperature and stretched over rivets and into small indentations such as may be present on the substrates to which such graphic films or retroreflective sheets may be applied. Many materials that have been tried as substitutes for PVC have been found to undergo necking or other non-affine deformation when stretched, thus rendering such materials unsuitable for applications in which non-uniform distortion during stretching would be unacceptable.

Plasticizers are typically employed in PVC films in order to make the films more flexible and more stretchable. However, plasticizers can migrate to the substrate on which PVC films are adhered, leaving a residue or "ghosting" when removed. In some cases the ghosting is not removable with solvent wipes. Thus, the exterior appearance of an automobile may be detrimentally affected when PVC films are used as the tape backing in auto paint masking tapes. Furthermore, PVC plasticizers can degrade the performance of adjacent adhesive layers, reducing the adherence of a tape to an automobile, or a graphic to a substrate. PVC plasticizers can also migrate into and thereby degrade the performance of retroreflective sheeting.

In addition, there is growing concern, particularly in European and Japanese markets, about the environmental impact of land filling or incinerating PVC materials. PVC has only limited recycling utility.

WO 02/064674

PCT/US01/46584

A variety of stiff, relatively high modulus packaging films (e.g., twist films for candy wrapping) have been made from isotactic (crystalline) polypropylene and hydrocarbon resins, including the films described in U.S. Patent Nos. 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 and 5,777,055; and in European Patent Specification No. EP 0 681 914 B1. U.S. Patent No. 5,085,943 also describes a twist film made from polypropylene and hydrocarbon resin, the film being said to have increased stiffness. PCT International Application Nos. WO 98/38041, WO 99/2331 and WO 99/51432 describe multilayer films having a core layer that contains isotactic propylene and various modifiers including atactic polypropylene. European Patent Specification No. EP 0 763 422 A1 refers to various multilayer films containing low-modulus polypropylene in an interior layer, and refers to but does not exemplify film layers containing a blend of low-modulus polypropylene and hydrocarbon resin.

Fibers made from isotactic polypropylene and hydrocarbon resins are described in, for example, U.S. Patent Nos. 4,115,620 and 5,171,628, and in European Patent Application No. 0 399 792 A3.

Hot melt adhesives, sealants and other compositions containing, *inter alia*, atactic (amorphous) polypropylene and various hydrocarbon resins are described in many references, including U.S. Patent Nos. 3,341,626; 3,983,206; 4,048,376; 4,081,415 and 4,279,659. U.S. Patent No. 4,999,231 describes cast hot melt adhesive films for use on carpet backing, wherein the films contain, *inter alia*, atactic polypropylene, hydrocarbon resin and calcium carbonate filler. U.S. Patent No. 4,692,370 describes a fibrous coating made from blown strands of a hot melt material made from, *inter alia*, atactic polypropylene and a polyterpene resin. U.S. Patent Nos. 5,047,462; 5,248,719 and 5,472,764 describe coating compositions containing, *inter alia*, various atactic copolymers and hydrocarbon resin. European Patent Application No. 0 557 593 A2 describes packaging films containing, *inter alia*, a hydrocarbon resin and a wax. Atactic polypropylene is mentioned as one possible wax.

PVC replacement films are described in, for example, U.S. Patent Nos. 5,112,674; 5,132,074 and 5,460,861.

WO 02/064674

PCT/US01/46584

Summary of the Invention

The present invention provides, in one aspect, 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. In other embodiments, films made from such a blend are also conformable, drapable or affinely deformable by hand.

In another aspect, the invention provides films and fibers made from the above-mentioned blend.

In another aspect, the invention provides multilayer films and fibers comprising a core of the above-mentioned blend and one or more additional layers made of a different material.

The invention provides, in yet another aspect, a vinyl-like non-elastomeric film comprising a blend of hydrocarbon resin together with semicrystalline or amorphous polyolefin, or a mixture thereof. In a preferred embodiment, the polyolefin comprises an ethylene or propylene copolymer, a mixed tacticity polypropylene, or a blend thereof.

The invention also provides a method for making a plasticized-PVC-like film comprising blending, extruding and optionally orienting a mixture 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 wherein sufficient hydrocarbon resin is present in the blend, so that a film made from the mixture is substantially vinyl-like and non-elastomeric. In other embodiments, the films are also conformable, drapable or affinely deformable by hand. In yet other embodiments, the films are oriented sufficiently so that the film has a deformation index (as defined below) that is less than about 1.1.

The invention provides films having vinyl-like features and behavior. The blends and method of the invention can be tailored to provide specific desired physical properties at room temperature (20°C) and at elevated temperatures, and can provide workable substitutes for existing plasticized PVC films and fibers. At present raw material pricing, the invention enables a desirable reduction in raw material cost compared to the use of many PVCs.

WO 02/064674

PCT/US01/46584

Brief Description of the Drawing

Fig. 1 is a graph illustrating $\tan \delta$ vs. temperature for various blends of polyolefin and hydrocarbon resin.

5 **Fig. 1a** is a graph illustrating $\tan \delta$ vs. temperature for three plasticized PVC resins.

Fig. 2 is a graph illustrating storage modulus vs. temperature for several blends of polyolefin and hydrocarbon resin.

10 **Fig. 2a** is a graph illustrating storage modulus vs. temperature for three plasticized PVC resins.

Fig. 3 is a graph illustrating the tensile modulus of several blends of polyolefin and hydrocarbon resin, as cast films or at various biaxial orientation ratios.

Fig. 4 is a graph illustrating the deformation index of several blends of polyolefin and hydrocarbon resin, as cast films or at various biaxial orientation ratios.

15 **Fig. 4a** is a graph illustrating stress-strain curves for films containing a 50:50 blend of polyolefin and hydrocarbon resin, as a cast film and at two biaxial orientation ratios.

Fig. 5 is a graph illustrating residual stress for several blends of polyolefin and hydrocarbon resin, as cast films or at various biaxial orientation ratios.

20 **Fig. 6** is a graph illustrating strain recovery for several blends of polyolefin and hydrocarbon resin, as cast films or at various biaxial orientation ratios.

Fig. 7 is a graph illustrating the tensile modulus of several blown films made from blends of polyolefin and hydrocarbon resin, measured in the machine and transverse directions.

25 **Fig. 8** is a graph illustrating the deformation index of several blown films made from blends of polyolefin and hydrocarbon resin, measured in the machine and transverse directions.

Fig. 9 is a graph illustrating residual stress for several blown films made from blends of polyolefin and hydrocarbon resin, measured in the machine and transverse directions.

30 **Fig. 10** is a graph illustrating strain recovery for several blown films made from blends of polyolefin and hydrocarbon resin, measured in the machine and transverse directions.

WO 02/064674

PCT/US01/46584

Fig. 11 is a graph illustrating Tan δ vs. temperature and storage modulus vs. temperature for a blend of polyolefin and hydrocarbon resin and for plasticized PVC.

Fig. 12 is a graph illustrating change in 60° gloss after weathering for blends of polyolefin and hydrocarbon resin containing stabilizers.

5 Fig. 13 is a graph illustrating color change after weathering for blends of polyolefin and hydrocarbon resin containing stabilizers.

Fig. 14 is a graph illustrating Tan δ vs. temperature for various blends of polyolefin and hydrocarbon resin.

10

Detailed Description

We have observed that the measured physical properties of some blends of the invention may change shortly after the blend is prepared. Thus we prefer to measure such properties by forming the blend, processing it into a film, and then waiting at least another
15 7 to 10 days (more preferably at least about 1000 hours) before performing physical property measurements. Usually we desire to form the blends and then immediately process the blend into a finished shape such as a film or fiber. However, because of the changing nature of the physical properties of some blends of the invention, it may be desirable in some cases to form the blends, wait for a suitable time so that the physical
20 properties of the blend reach a desired state and process the blend into a finished shape.

As used in connection with this invention, the terms "vinyl-like" and "non-elastomeric" will be used to refer to the characteristics of a film sample having a thickness of about 0.05 to 0.1 mm, aged at least 7 to 10 days as described above. These characteristics can be evaluated by hand at room temperature. For example, a film sample
25 can be evaluated to determine if it is substantially "vinyl-like" by placing a film sample between a thumb and index finger and flexing or otherwise feeling the film sample to detect whether it resembles a plasticized PVC film sample of similar caliper. A film sample can be evaluated to determine if it is "non-elastomeric" by marking two spaced fiducial marks on the film sample, elongating the film sample until the length between the
30 fiducial marks doubles (or in other words, until the sample has been elongated by 100%), allowing the elongated sample to relax unrestrained (e.g., on a bench top), and measuring the length between the fiducial marks after 5 minutes. For a non-elastomeric film sample,

WO 02/064674

PCT/US01/46584

the length between the fiducial marks will be at least 150% of the original length after five minutes. For some blends or methods of the invention, the film sample will undergo further relaxation and the length between the fiducial marks will be less than 150% of the original length after 24 hours. Such further relaxation is not required, however, and for a preferred subclass of the blends and methods of the invention the length between the fiducial marks will remain at least 150% of the original length after 24 hours.

Some embodiments of the invention provide films that are also conformable, drapable, affinely deformable, or any combination of these characteristics. These terms will be used to refer to the characteristics of a film sample having a thickness of about 0.05 to 0.1 mm, aged at least 7 to 10 days as described above. These characteristics can also be evaluated by hand at room temperature. A film sample can be evaluated to determine whether it is substantially "conformable" by holding a 10 cm square piece of the film sample taut and attempting to push a thumb through the film sample, without rupturing the film sample, to determine whether at least a 2 cm deep, substantially conforming thumb indentation can be made in the film and whether at least a 1 cm deep indentation will remain just after the thumb is removed. A film sample can be evaluated to determine whether it is substantially "drapable" by hanging a 5 mm wide and 10 cm long piece of the film sample over a horizontally-extended index finger to detect whether the ends of the film sample hang vertically. A film sample can be evaluated to determine whether it is substantially "affinely deformable" by grasping the ends of a 1 cm wide and 10 cm long film sample and pulling the ends of the film sample apart for approximately 5 cm to determine whether the film sample will deform without the occurrence of a visible neck or cold draw zone that localizes the deformation. Affine deformation is further explained in F. Rodriguez, Principles of Polymer Systems, p. 199 (McGraw Hill, 1970) as follows: "When we stretch the whole piece of rubber, we move the ends of the segment to new positions in the same proportion as we do the whole piece."

The above-described characteristics can also be evaluated using film samples having other calipers if desired. Those skilled in the art will understand that if a film sample with a caliper greater than 0.1 mm has one or more of the above characteristics then films with a caliper of about 0.1 mm will likely do so as well. Those skilled in the art will also appreciate that the desired caliper of a film of the invention will vary depending

WO 02/064674

PCT/US01/46584

upon the intended application, and that films having a variety of calipers can be employed, including films whose calipers are less than 0.05 mm or greater than 0.1 mm.

A variety of polyolefins can be used in the invention. Preferably the polyolefin is a polymer of a monomer or a copolymer of monomers having at least two carbon atoms.

5 Polyolefins for use in the invention can include more than one type of structure throughout their chain length. For example, the polyolefin can include stereoregular isotactic or syndiotactic structures, as well as amorphous, atactic structures, or combinations thereof. "Isotactic" polymers, as defined by Hawley's Condensed Chemical Dictionary (12th
10 Edition), are those whose structure is such that groups of atoms that are not part of the backbone structure are located either all above, or all below, atoms in the backbone chain, when the latter are all in one plane. "Syndiotactic" polymers, as defined by Hawley's Condensed Chemical Dictionary (12th Edition), are those whose structure is such that groups of atoms that are not part of the backbone structure are located in some symmetrical and recurring fashion above and below the atoms in the backbone chain,
15 when the latter are all in one plane. "Atactic" polymers, as defined by Hawley's Condensed Chemical Dictionary (12th Edition), are those whose structure is such that groups of atoms are arranged randomly above and below the backbone chain of atoms, when the latter are all in one plane. It is generally understood that substantially atactic polymers are amorphous, and lack a well-defined crystalline melting point.

20 Neither highly stereoregular isotactic or syndiotactic nor highly atactic polyolefins are desired for use in the present invention. Use of excessively stereoregular (highly crystalline) polyolefins will make films or fibers containing such polyolefins overly stiff and inflexible, thus detracting from the desired vinyl-like behavior. Unless the molecular weight of the polymer is sufficiently high, use of excessively amorphous polyolefins will
25 make films or fibers containing such polyolefins excessively soft and weak. Thus the polyolefin should be sufficiently semicrystalline and of a suitable molecular weight, or the polyolefin should be amorphous and of sufficiently high molecular weight, so that a film made from the polyolefin and the hydrocarbon resin is substantially vinyl-like and non-elastomeric as described above. The required degrees of crystallinity (in the case
30 of a semicrystalline material) and molecular weight (in the case of a semicrystalline or amorphous material) will depend in part on the relative amounts and type of polyolefin and hydrocarbon resin employed. It will also depend on whether orientation is employed,

WO 02/064674

PCT/US01/46584

since as discussed in more detail below, for some blends the use of orientation will enable an otherwise brittle blend to be processed into a substantially vinyl-like and non-elastomeric film or fiber.

Polyolefins for use in the invention include polyethylenes or polypropylenes such as ethylene or propylene copolymers, mixed tacticity polypropylenes, ethylene/propylene copolymers, ethylene/propylene/1-butene terpolymers, ethylene/butene copolymers (e.g., ethylene/1-butene copolymers), propylene/butene copolymers (e.g., propylene/1-butene copolymers), ethylene/hexene copolymers, ethylene/octene copolymers, ethylene/methyl acrylate and ethylene/styrene copolymers. Preferred polyolefins include those known as "Flexible Polyolefin" ("FPO") or "Thermoplastic Polyolefin" ("TPO") alloys, such as the REXFLEX™ FPO 100, 200 and 300 series polypropylenes and REXFLEX™ WL203 polypropylene (formerly available from Huntsman Corp.); ADFLEX™ thermoplastic polyolefins and Polybutene 1710A from Basell Polyolefins; ATTANET™, AFFINITY™ and INDEX™ ethylene copolymers from Dow Chemical Co.; EASTOFLEX™ atactic polypropylene or propylene/ethylene copolymers from Eastman Chemical Products; ENGAGE™ polyolefins from DuPont Dow Elastomers; EXACT™ ethylene copolymers such as the D201 through 9018 series copolymers from Exxon Chemical Products; "EOD" series syndiotactic propylenes such as EOD 9628, "Type 4280" modified polypropylene and Z9470 propylene/ethylene copolymer from Fina Oil and Chemical Co.; VESTOPLAST™ ethylene/propylene/butene copolymers from Creanova Inc., a subsidiary of Degussa-Huls Corp.; and blends thereof.

A variety of hydrocarbon resins can be used in the invention. Suitable hydrocarbon resins have an aliphatic, aromatic or mixed aliphatic and aromatic structure. Normally the hydrocarbon resin will contain some degree of unsaturation. However, the hydrocarbon resin can be fully or partially hydrogenated in order to alter the degree of unsaturation and other properties of the hydrocarbon resin such as its Tg or its thermal oxidative stability. The polymerization conditions or other process parameters can also be varied to alter resin properties such as color, molecular weight, melt viscosity and the like. Suitable hydrocarbon resins include the PICCO™, PICCODIENE™ and PICCOVAR™ series of aromatic hydrocarbon resins (e.g., PICCO 1104, 2100, 5120, 5140, 6085 and 6100; PICCODIENE 2215; and PICCOVAR AP10 and AP25); the PICCOTAC™ and PICCOPALE™ series of aliphatic hydrocarbon resins (e.g., PICCOTAC 95 and 115; and

WO 02/064674

PCT/US01/46584

PICCOPALE 100); the ADTAC™ series of liquid aliphatic hydrocarbon resins (e.g., ADTAC LV); the HERCOTAC™, MBG™ and PICCOLYTE™ series of mixed aromatic and aliphatic hydrocarbon resins (e.g., HERCOTAC AD1115, AD4100, 1148 and 1149; MBG223; and PICCOLYTE HM90, HM106 and C135); the REGALITE™, REGALREZ™ and "DCPD" (dicyclopentadiene) series of partially or fully hydrogenated hydrocarbon resins (e.g., REGALITE V1100, V1120, V3100, V3120, R1090, R1100, R1125, R5100, R7100S, T1090, T1105, T1125 and T1140; and REGALREZ 1018, 1085, 1094, 1126, 1128, 1139, 3102 and 6108); the HERCOLITE™, KRISTALEX™, PICCOTEX™, PICCOLASTIC™ and ENDEX™ series of styrene or methylstyrene "pure monomer" hydrocarbon resins (e.g., KRISTALEX 1120, 3070, 3085, 3100, 3115 and 5140; PICCOTEX 75, LC, 100 and 120; PICCOLASTIC A5, A75 and D125; ENDEX 155 and 160; and HERCOLITE 240 and 290) and the PICCOLYTE™ series of terpene resins, all of which are commercially available from Hercules, Inc.; ARKON™ hydrocarbon resins from Arakawa Chemical; hydrocarbon resins from Arizona Chemical Co.; ESCOREZ™ hydrocarbon resins from Exxon Chemical Co.; hydrocarbon resins from Ferguson & Menzies; WINGTACK™ hydrocarbon resins from Goodyear Chemical; CLEARON™ hydrocarbon resins from Yasuhara Yushi Kogyo; and blends thereof.

Sufficient hydrocarbon resin should be employed so that a film made from the material is substantially vinyl-like and non-elastomeric as described above. The required amount of hydrocarbon resin will depend in part on the amount and type of polyolefin and the type of hydrocarbon resin employed. As a general guide, blends containing at least about 10 wt. %, more preferably at least about 20 or even about 30 wt. %, and most preferably from about 40 wt. % to about 60 wt. % hydrocarbon resin are preferred. At higher hydrocarbon resin contents (e.g., above about 50 wt. %), and depending upon the materials employed, unoriented or only slightly oriented films may exhibit poor (e.g., weak) mechanical properties. However, films containing such higher hydrocarbon resin contents that have been oriented using sufficiently high orientation ratios (e.g., 3X3 or greater) will have improved mechanical properties. The term "orientation ratio" refers to the ratio of the length of a film specimen after stretching to the length of the same specimen prior to its being stretched. Orientation ratios specified in a format such as "3X3" refer to biaxial orientation wherein the indicated orientation ratios are in each of two, usually perpendicular, directions.

WO 02/064674

PCT/US01/46584

Preferably the blend of polyolefin and hydrocarbon resin is "compatible". By this is meant that the blend does not exhibit gross phase separation when viewed using an unaided human eye at room temperature. Compatibility can also be said to be present when the blend exhibits a single Tg or single melting temperature, or when a film made from the blend does not contain discontinuous phase regions (other than crystallites of the polyolefin) having a diameter greater than about 100 nanometers, more preferably not greater than about 20 nanometers, as measured using Scanning Electron Microscopy. Thus a film sample formed from the blend preferably will be substantially clear (e.g., transparent) and substantially free of significant haze or other evidence of gross phase separation. However, the blend need not be completely compatible. In some instances, partially miscible blends may be preferred over fully compatible blends, as a partially miscible blend can exhibit a small secondary Tg peak, and consequently can have broadened use temperatures (e.g., increased low temperature flexibility) compared to a fully compatible blend. In some instances, partially miscible polyolefin mixtures which by themselves exhibit some evidence of incompatibility, will exhibit reduced incompatibility when they are blended with one or more hydrocarbon resins.

For some applications, the articles of the invention form conformable films. Conformability can be evaluated by hand as described above, or by applying circular pieces of film to a 150 mm diameter hemispherical mandrel. Preferably for a conformable film, a film sample of at least 100 mm diameter, more preferably at least 120, and most preferably of at least 140 mm diameter can be applied to the mandrel at room temperature without wrinkling.

For some applications, the articles of the invention form drapable films. Drapability can be evaluated by hand as described above, or by measuring tensile modulus. Tensile modulus is a measure of the stiffness of an article. The tensile modulus of commercially available plasticized PVC materials varies, but for premium grades of plasticized PVC, tensile modulus generally ranges between about 100 and about 1000 MPa at room temperature. Tensile modulus can be evaluated using a tensile to break test as described below in Example 2. The blends of polyolefin and hydrocarbon resin used in the present invention desirably have a sufficiently low tensile modulus so that a film made from the blend will behave like plasticized PVC. Above a sufficiently high orientation ratio (e.g., above about 2X2 or 3X3 orientation), orientation tends to increase the tensile

WO 02/064674

PCT/US01/46584

modulus of the oriented blend. However, when compared to the polyolefin alone, the tensile modulus of the blend tends to be stiffer (higher modulus) at lower temperatures and more supple (lower modulus) at elevated temperatures. These characteristics facilitate the manufacture of films having a tensile modulus that mimics the temperature-dependent behavior of plasticized PVC films. For example, by tailoring the amount of hydrocarbon resin and the orientation ratio, the blends of the present invention can be used to fabricate thin graphic films that are sufficiently stiff at room temperature so that they can easily be applied to a substrate, while being sufficiently conformable at slightly elevated temperatures (e.g., by heating the film with a heat gun) so that the films can be coaxied into conformity with surface irregularities in the substrate (e.g., rivets and corrugations on the sides of truck panels). These characteristics are very desirable for graphic and other films, and are very difficult to mimic using other polymers or polymer blends. The perceived stiffness of such a film will be proportional to its tensile modulus and to the cube of the film thickness. Preferably, the blend has a tensile modulus less than about 1400 MPa, more preferably between about 10 MPa and about 700 MPa, and most preferably between about 300 and about 650 MPa when measured at room temperature.

For some applications, the articles of the invention form films that are affinely deformable by hand as described above. Affine deformation behavior can be characterized in a variety of ways. For example, the yield behavior of an article can be measured using a stress-strain test, such as is used in Example 2 and shown in Fig 4a. In general, the yield point is the stress value at which an article undergoes pronounced plastic deformation upon further application of strain. In non-affine deformation, the yield point is manifested in a stress-strain plot as the first point where an increase in strain occurs without an increase in stress. This typically represents a local maximum in the stress-strain curve just as the sample begins to undergo locally non-uniform elongation. Curve 40 in Fig. 4a shows non-affine deformation. Point 43 is the observed yield point for curve 40. In affine deformation, the stress-strain curve typically does not exhibit a local maximum, but instead exhibits stress that increases throughout the course of deformation. Usually, such a curve will exhibit a profound change in slope at some level of strain. That inflection point typically is deemed to be the yield point for an affinely deformable material. Curve 42 in Fig. 4a shows affine deformation. Point 46 is the inflection point and deemed yield point for curve 42.

WO 02/064674

PCT/US01/46584

The yield stress is the stress at the observed or deemed yield point. For non-affine deformation, the draw stress is the local minimum in stress just after the observed yield point. The vertical height of point 43 in Fig. 4a shows the yield stress for curve 40, and the vertical height of point 44 shows the draw stress for curve 40. For affine deformation there is no local minimum in stress after the deemed yield point, and thus no draw stress.

The yield strain is the strain at the observed or deemed yield point. For non-affine deformation, the draw strain is the strain after the observed yield point at which the stress again equals the yield stress. The horizontal extent of point 43 in Fig. 4a shows the yield strain for curve 40, and the horizontal extent of point 45 shows the draw strain for curve 40. For affine deformation there is no local minimum in strain after the deemed yield point, and thus no draw strain.

The "necking index" is the ratio of draw strain to yield strain, and is a number greater than or equal to one. For affine deformation the necking index is deemed to be equal to one.

The "deformation index" is the ratio of yield stress to draw stress, and is a number greater than or equal to one. For affine deformation the deformation index is deemed to be equal to one.

The necking index and deformation index both serve as a measure of deformation non-uniformity. Either index can be used to characterize a material. In the discussion that follows, we will focus on the deformation index. As the deformation index approaches one, deformation of the article becomes more affine. The deformation index of commercially available plasticized PVC materials varies, but for premium grades of plasticized PVC, the deformation index generally ranges between about 1.0 and about 1.1 at room temperature. The blends of polyolefin and hydrocarbon resin used in the present invention desirably have a sufficiently low deformation index so that a film made from the blend will exhibit affine deformability. The addition of the hydrocarbon resin to the polyolefin tends to increase the deformation index of the blend, and orientation tends to decrease the deformation index of the oriented blend. These characteristics facilitate the manufacture of films having a deformation index that mimics the affine deformation behavior of plasticized PVC films. Attainment of affine deformation properties is especially difficult, and of particular importance for graphic and retroreflective films and for automotive masking tape. For example, when stretching graphic films onto irregular

WO 02/064674

PCT/US01/46584

surfaces, the printed graphic should not be severely distorted and the intended visual appearance of the graphic should be preserved. By tailoring the amount of hydrocarbon resin and the orientation ratio, the blends of the present invention can be used to fabricate films that deform affinely while preserving a desirable viscoelastic response of high stress relaxation and low strain recovery. This behavior facilitates manufacture of films having dead stretch hand properties and permanent set characteristics like that exhibited by plasticized PVC. These characteristics are very desirable for graphic and other films, and are very difficult to mimic using other polymers or polymer blends. Preferably, the blend has a deformation index below about 1.2, more preferably below about 1.1, and most preferably is equal to about 1.0.

For some applications, the articles of the invention form films that exhibit "dead stretch" characteristics. By dead stretch we mean that when an article (e.g., a film) of the invention is stretched past its yield point it will evenly deform, and upon removal of the stress will substantially retain its deformed configuration and exhibit minimal recovery. Dead stretch behavior can also be evaluated by hand or by using instruments. When using instruments, dead stretch can conveniently be characterized by measuring residual stress and strain recovery values. Both residual stress and strain recovery are time- and temperature-dependent material properties. Residual stress is a measure of the stress retained by an article that has been stretched by 100% (100% strain) and held in the stretched position for one minute. Strain recovery is a time- and temperature-dependent measure of the extent to which the stretched article returns toward its original length upon release of the stress. The residual stress and strain recovery values of commercially available plasticized PVC materials vary, but for some premium grades of plasticized PVC, residual stress generally ranges between about 3 and about 10 MPa after 60 seconds at room temperature, and strain recovery generally ranges between about 65 and about 98% after 24 hours at room temperature. The blends of polyolefin and hydrocarbon resin used in the present invention desirably have residual stress and strain recovery values that are selected so that a film made from the blend will behave like plasticized PVC. As a generalization for films of the invention, the residual stress and strain recovery values will vary independently. In other words, changes that cause the residual stress value to increase will often (but not always) cause the strain recovery value to decrease. However, we have found that addition of the hydrocarbon resin to the polyolefin changes the

WO 02/064674

PCT/US01/46584

relaxation behavior of the blend at 100% strain in a nonlinear fashion. At lower hydrocarbon resin addition levels, residual stress increases when the orientation ratio is increased. However, at sufficiently high hydrocarbon resin addition levels and sufficiently high orientation ratios, residual stress decreases as the hydrocarbon resin content is increased. Strain recovery tends to decrease as the hydrocarbon resin addition level is increased. This behavior facilitates the manufacture of films having a combination of residual stress and strain recovery values that can closely mimic the behavior of a variety of plasticized PVC films. These characteristics are very desirable for graphic and other films, and are very difficult to mimic using other polymers or polymer blends. Preferably, the blend has a residual stress after 60 seconds at room temperature that is less than about 20 MPa, more preferably less than about 15 MPa, and most preferably less than about 5 MPa. Preferably, the blend has a strain recovery after 24 hours at room temperature that is less than about 80%, more preferably less than about 60% and most preferably less than about 40%.

As a general guide for replacement of PVC in an intended use, the polyolefin, hydrocarbon resin, any optional additional materials and the processing conditions for the blend should be selected to provide an article whose properties will resemble or improve upon the desired PVC properties at the intended use temperature. The term "intended use temperature" refers to the temperature or range of temperatures to which the article will typically be exposed during use (e.g., after application to a substrate). In many cases, the intended use temperature will be room temperature. However, the article may be exposed to intended use temperatures considerably above or below room temperature, e.g., when a graphic film, retroreflective sheeting, automotive tape or other article is applied to a substrate outdoors, or subjected to extended exposure (e.g., one year or more) in outdoor conditions. Those skilled in the art will appreciate that due to the wide variety of potential intended uses and use temperatures, the selected properties can vary widely both in type and magnitude. For example, at room temperature a graphic film of the invention preferably has a tensile modulus of from about 50 to about 1400 MPa, more preferably about 300 to about 650 MPa; a residual stress after 60 seconds that is less than about 15 MPa, more preferably less than about 10 MPa; a strain recovery after 24 hours that is less than about 85%, more preferably less than about 75% after 24 hours; and a deformation index less than about 1.1, more preferably less than about 1.05 and most preferably equal

WO 02/064674

PCT/US01/46584

to about 1.0. At room temperature, a tape backing of the invention preferably has a tensile modulus of from about 70 MPa to about 415 MPa, more preferably about 140 MPa to about 345 MPa; a residual stress (after being elongated by 100% at a 600%/min. rate and being held in the elongated position for 60 seconds) that is less than about 9 MPa, more preferably less than about 5 MPa; a strain recovery after 24 hours that is less than about 70%, more preferably less than about 50% after 24 hours; and a deformation index less than about 1.05, more preferably less than about 1.02 and most preferably equal to about 1.0. At room temperature, a retroreflective sheeting backing of the invention preferably has a tensile modulus of from about 10 to about 1000 MPa, more preferably about 15 to about 100 MPa. At the intended use temperature the articles of the invention preferably also have an elongation to break of at least about 80%, more preferably at least about 200% when evaluated using ASTM D882-95A.

Some blends of the invention have better non-blocking properties (that is, the ability to be formed into films or fibers that can be wound upon themselves and then unwound without adhering to adjacent film layers or fibers) than typical soft PVC films. This aids in roll processing (that is, manufacture on a substantially continuous basis using a web or strand that is wound and optionally unwound and rewound on a roll or rolls) of articles containing blends of the invention.

If desired, the films and fibers of the invention can have a multilayer construction. For example, the films and fibers can have a core comprising a blend of polyolefin and hydrocarbon resin and one or more additional (e.g., skin) layers made of a different polymeric material. The additional layers can provide desired surface, bulk or optical properties such as adhesion promotion, adhesive release, increased resistance to blocking, or improvements in properties such as ink receptivity, sewability, launderability, weldability, weathering resistance, scratch or abrasion resistance, solvent resistance, graffiti resistance, or light management (e.g., light scattering, reflection, refraction, polarization, gloss, antireflection, or coloration). The use of additional layers can also assist in reducing the overall cost of an article containing the blend. The additional layers can be the same as or different from one another. When melt processing multilayer films of the present invention, the materials in adjacent layers need not be completely chemically or physically compatible or well matched, particularly with respect to melt viscosities, although they can be so matched if desired. Thus although materials in

WO 02/064674

PCT/US01/46584

adjacent polymeric flowstreams can have relative melt viscosities (a ratio of their viscosities) within a range of about 1:1 to about 1:2, they do not need to have such closely matched melt viscosities. Rather, the materials in adjacent polymeric flowstreams can have relative melt viscosities of at least about 1:5, and possibly up to about 1:50.

5 In a preferred method for making multilayer articles of the invention, the layers are formed at the same time, joined while in a molten state, and cooled. That is, preferably, the layers are substantially simultaneously melt-processed, and more preferably, the layers are substantially simultaneously coextruded. Articles formed in this way possess a unified construction and have a variety of useful applications. Such multilayer articles have a
10 construction of at least 2 layers, more preferably at least 3 layers. If desired, the layers of multilayer articles can also be formed individually and later laminated together, or a layer can be formed as a moving web and subsequent layers cast thereon. A colored additional layer can be formed in a variety of ways, e.g., by adding a dye to the additional layer or by applying an ink or other suitable colorant to the surface of the additional layer. A layer
15 can also be a separate layer such as a protective overlayer or a removable layer such as a release liner.

Representative additional layer materials include ethylene/vinyl acetate copolymers such as those available under the trade designation ELVAX™ from E.I. DuPont de Nemours, Inc.; modified ethylene/vinyl acetate copolymers such as those
20 available under the trade designation BYNEL™ from E.I. DuPont de Nemours, Inc. (e.g., BYNEL 3101 acrylate-modified ethylene vinyl acetate having a 18 wt. % vinyl acetate content, and BYNEL 3860 anhydride-modified ethylene vinyl acetate); copolymers of ethylene and methyl acrylate such as that commercially available under the trade designation POLY-ETH 2205 EMA™ from Gulf Oil and Chemicals Co.;
25 ethylene/(meth)acrylic acid copolymer such as that available under the trade designation SURLYN™ from E.I. DuPont de Nemours, Inc.; maleic anhydride modified polyolefins and copolymers of polyolefins such as that commercially available under the trade designation MODIC™ from Mitsubishi Chemical Co.; polyolefins containing homogeneously dispersed vinyl polymers such as those commercially available under the
30 trade designation VMX™ from Mitsubishi Chemical Co. (e.g., FN-70, an ethylene/vinyl acetate based product having a total vinyl acetate content of 50% and JN-70, an ethylene/vinyl acetate based product containing dispersed polymethylmethacrylate and

WO 02/064674

PCT/US01/46584

having a vinyl acetate content of 23% and a methyl methacrylate content of 23%); POLYBOND™ (believed to be a polyolefin grafted with acrylic acid) from B.P. Chemicals Inc.; PLEXAR™ (believed to be a polyolefin grafted with functional groups) from Quantum Chemicals, Inc.; a copolymer of ethylene and acrylic acid such as that commercially available under the trade designation PRIMACOR™ from Dow Chemical Co.; a copolymer of ethylene and methacrylic acid such as that commercially available under the trade designation NUCREL™ from E.I. DuPont de Nemours, Inc.; a copolymer of ethylene and methyl acrylate such as those available from Eastman Chemicals, Inc.; a terpolymer containing ethylene, glycidyl methacrylate, methyl methacrylate such as that available under the trade designation LOTADER™ AX 8900 from Elf Atochem North America;; and thermoplastic polyurethanes such as that available under the trade designation MORTHANE™ PN09-200 from Morton Chemicals, Inc.

The blend of polyolefin and hydrocarbon resin can be combined with various adjuvants including fillers, dyes, pigments, nucleating agents, plasticizers, antioxidants, flame retardants, UV stabilizers or absorbers, heat stabilizers, and processing aids such as extrusion aids and lubricants. For example, clays, hydrated silicas, calcium silicates, silico-aluminates, and fine furnace and thermal blacks can be added to increase cohesive strength and stiffness. Platy pigments and fillers, such as mica, graphite, and talc, can be added to increase acid and chemical resistance and reduce gas permeability. Various adjuvants can be added to impart or modify properties such as ink-receptivity, sewability, launderability, and weldability using, e.g., RF, HF, thermal or ultrasonic energy. Pigments, fillers and dyes can also be used to modify optical properties of the blend such as color, opacity and gloss. Other fillers can include glass or polymeric beads or bubbles, metal particles, fibers, and the like. Typically, pigments and fillers will be used in amounts of about 0.1% to about 50% by weight, based on the total weight of the blend. Likewise, adjuvants can be added to any additional layers employed in articles of the invention.

Crosslinkers such as multifunctional acrylates, benzophenone, derivatives of benzophenone, and substituted benzophenones such as acryloyloxybenzophenone can be added to some blends of the invention, and can be used to improve properties of the blend such as solvent resistance, affine deformation characteristics or tensile modulus. Such crosslinkers are preferably not thermally activated, but instead are activated by a source of

WO 02/064674

PCT/US01/46584

electromagnetic radiation such as ultraviolet light or electron-beam radiation. If a crosslinker is employed, it typically will be added in an amount of about 0.01% to about 5.0% by weight, based on the total weight of the blend. Crosslinkers can also be added to any additional layers employed in articles of the invention.

5 Flame retardants can be added to improve resistance to flame initiation or flame propagation. Examples include brominated aromatic compounds such as decabromodiphenyloxyde; antimony compounds such as antimony trioxide or antimony pentoxide; aluminum trihydrate; the flame retardants described in WO 99/28128; and the flame retardant polyethylene concentrate commercially available under the trade
10 designation PE concentrate 1 Nat-2P-W from M.A. Hanna Corp., which contains a flame retardant blend of a brominated imide, antimony trioxide and polyethylene polymer. If employed, flame retardants typically will be added in amounts of about 1% to about 50% by weight, based on the total weight of the blend. Flame retardants can also be added to any additional layers employed in articles of the invention.

15 Antioxidants, ultraviolet absorbers (UVAs) or stabilizers can be used to improve processing or to protect against environmental aging caused by UV light or heat. Suitable antioxidants include hindered phenols and hindered phosphites. Suitable UVAs include benzophenones, benzotriazoles and benzoxazinones. Suitable stabilizers include radical scavengers (e.g., hindered amines and hindered benzoates) and hydroperoxide
20 decomposers (e.g., hindered amines and phosphates). Typically, antioxidants, UVAs and stabilizers are used in amounts of about 0.1% to about 5.0% by weight, based on the total weight of the blend. Antioxidants, UVAs and stabilizers can also be added to any additional layers employed in articles of the invention.

25 Blending of the polyolefin and hydrocarbon resin and any optional adjuvants can be performed using any method that results in a substantially homogenous distribution of the ingredients. Suitable methods include melt blending, solvent blending, physical mixing and coextrusion. Suitable blending equipment is readily available and will be familiar to those skilled in the art.

30 Films and fibers of the invention can be made from the blend using a variety of types of equipment and a number of melt-processing techniques (typically, extrusion techniques) well known in the art. Such equipment and techniques are disclosed, for example, in U.S. Pat. Nos. 3,565,985 (Schrenk et al.), 5,427,842 (Bland et al.), 5,589,122

WO 02/064674

PCT/US01/46584

(Leonard et al.), 5,599,602 (Leonard et al.), and 5,660,922 (Herridge et al.). For example, single- or multi-manifold dies, spinnerets, full moon feedblocks (such as those described in U.S. Pat. No. 5,389,324 to Lewis et al.), or other types of melt processing equipment can be used, depending on the number of layers desired and the types of materials

5 extruded. Layer multipliers in which a film is split into a plurality of individual subfilms that are then stacked one upon another to increase the number of layers in the ultimate film can also be used.

Tie layers can be used if desired to enhance adhesion between layers in multilayer articles of the invention. Materials useful in the tie layers include, but are not limited to, 10 the various additional layer materials mentioned above.

The articles (e.g., films and fibers) of the invention can be cast or extruded (optionally with the assistance of solvents) onto a suitable collector and used as is. If desired, the articles can be further processed, using, e.g., calendaring, surface treatments, subsequent coating steps, or other processing techniques that will be familiar to those skilled in the art. For some applications, the films or fibers preferably are oriented (e.g., 15 stretched) before use in order to alter the mechanical properties of the resulting film or fiber. Suitable orientation equipment is readily available and will be familiar to those skilled in the art. Uniaxial or biaxial orientation can be performed, using one or more stretching steps and one or more stretching temperatures. For machine stretching, 20 orientation preferably is carried out at a temperature or temperatures between the T_g and T_m of the blend, by stretching the film using suitable lengthwise or cross-direction stretching devices. These devices can be operated sequentially or simultaneously. For blown films, orientation preferably is carried out at a temperature or temperatures near or above the T_m of the blend, by blowing a tube of the film to increase the diameter of the 25 tube.

The articles of the invention can optionally be heat-treated at a selected temperature (typically below the melting point of the blend) following the orienting step or steps, in order to provide improved dimensional stability. Any suitable heat treatment and heat treatment method can be used. Preferably the article is restrained during the heat 30 treatment. For example, the article can be passed through a heated chamber after being oriented.

WO 02/064674

PCT/US01/46584

If desired, one or more functional layers can be applied to articles of the invention. For example, an adhesive layer may be applied to at least one of the major surfaces of a film. The adhesive layer can be activated by pressure, heat, electromagnetic energy, solvent or any combination thereof and can have a variety of chemical compositions.

5 Suitable adhesives can be based, for example, on a poly(α olefin), block copolymer, acrylate, rubber/resin, or silicone. The adhesive can be applied at conventional coating weights (e.g., 0.0001 to 0.02 g/cm²) using any conventional coating device such as a rotary rod die, slot die or a gravure roll. Other functional layers can also be employed. Thus, for example, an ink-receptive layer, abrasive layer, retroreflective or other light
10 management layer (e.g., a layer of retroreflective elements such as described in copending Application Serial No. 09/783,361 entitled "RETROREFLECTIVE ARTICLE AND METHOD", filed February 14, 2001), light sensitive layer, release layer or other functional layers can be employed. The articles of the invention can be surface-treated (e.g., with a chemical primer coating, flame treatment, corona discharge treatment, or
15 other surface treatment that will be familiar to those skilled in the art), in order to enhance adhesion of a functional layer thereto.

The articles of the invention can be utilized in a variety of applications. For example, films of the invention can be used in sheeting products (e.g., decorative, reflective, or graphic sheeting), piping, decals, flooring materials (e.g., as substitutes for
20 vinyl floor tiles or vinyl roll goods), wall coverings (e.g., as substitutes for vinyl-coated wallpaper), shelf paper, window films, flexible packaging films, label stock, tape backings, consumer apparel and footwear. Generally such films have a thickness of about 25 μ m to about 500 μ m. Depending on the desired application, thicknesses less than 25 μ m or greater than 500 μ m can also be employed. The reflective sheeting products
25 include those having a non-elastomeric film layer described in the above-mentioned copending Application Serial No. 09/783,361, the disclosure of which is incorporated herein by reference.

Fibers of the invention can be used in floor matting (e.g., for entry matting), carpet, woven or nonwoven fabrics and other uses. The fibers can be monolithic or have a
30 multilayer construction (e.g., a core-shell construction). The fibers can be made entirely from a blend of the invention or can contain a layer or layers of other materials (e.g., a core-shell construction having a blend of the invention in the core or in one or more shell

WO 02/064674

PCT/US01/46584

layers, or in both the core and in one or more shell layers). The fibers can have a variety of thicknesses depending on the intended application.

The properties of articles of the invention are further illustrated in the following examples. Unless otherwise indicated, all parts and percentages are by weight.

5

Example 1

Several blends based on mixtures of REXFLEX WL203 polypropylene FPO (Huntsman Corp.) and PICCOLYTE C135 terpene hydrocarbon resin (Hercules Inc.) were compounded using a BRABENDER™ mixing head (C.W. Brabender Instruments, Inc.), at 70%, 60%, 50% or 40% polyolefin content and 30%, 40%, 50% or 60% hydrocarbon resin content. A control composition containing no hydrocarbon resin and the blends were compounded for 3 minutes at 180°C and a rotor speed of 100 rpm. The compounded control composition and blends were then pressed into films approximately 0.5 to 1 mm thick, using a hydraulic press whose platens had been heated to 180 to 200°C. The pressed films were removed from the heated platens and immediately reinserted between water-cooled platens in a second press and placed under pressure to quench the films. Manual manipulation of the films demonstrated that the films had a vinyl-like feel, and were non-elastomeric, conformable and drapable. Blends containing 30% or 40% hydrocarbon resin were also affinely deformable by hand. Although the films were dead-stretchable by hand at low elongation rates, they were tearable by hand at high elongation rates. These characteristics closely mimicked typical plasticized PVC films.

The dynamic mechanical properties of the films were measured 7 to 10 days later using a RHEOMETRICS™ Solid Analyzer II at 1Hz and a nominal strain of 0.1%, using a temperature scan that increased from -60°C to 80°C at 3°C/min.

Curves 12, 13, 14, 15 and 16 in Fig. 1 show the resulting dynamic mechanical analysis (DMA) curves illustrating Tan δ vs. temperature for 100% polypropylene (curve 12) and for blends containing 30%, 40%, 50% and 60% hydrocarbon resin (curves 13, 14, 15 and 16, respectively). As hydrocarbon resin content increased, the glass transition temperature (T_g) increased systematically as evidenced by the shifting position of the Tan δ peak. The single T_g of each blend indicates that the blends were compatible and miscible. Curves 17, 18 and 19 in Fig. 1a illustrate Tan δ vs. temperature DMA results for three representative plasticized PVC resins. These resins have differing T_g values that can

WO 02/064674

PCT/US01/46584

readily be mimicked by selecting a suitable blend of polyolefin and hydrocarbon resin. This facilitates matching or mimicking the temperature-dependent behavior of PVC films.

Curves 22, 23, 24, 25 and 26 in Fig. 2 show the storage moduli for 100% polypropylene (curve 22) and for blends containing 30%, 40%, 50% and 60% hydrocarbon resin (curves 23, 24, 25 and 26, respectively). Curves 27, 28 and 29 in Fig. 2a illustrate storage moduli for three representative plasticized PVC resins. As shown in Fig. 2, increasing the proportion of hydrocarbon resin caused the room temperature storage modulus of the blend to increase as well. This facilitates matching or mimicking the storage modulus behavior and "hand" of PVC films. Increasing the proportion of hydrocarbon resin also caused the elevated temperature storage modulus of the blend to decrease (e.g., at 60°C to 70°C). As discussed above, this latter effect can aid in the application of films made from these blends to irregular surfaces, because heat can be used to coax (soften) the film into conformability with such a surface. The blend containing 60% hydrocarbon resin actually had better conformability at elevated temperatures than the comparison PVC films shown in curves Fig. 2a.

Example 2

Several 3 layer films were fabricated using a 254 mm wide 3 layer CLOERENT™ coextrusion vane die, a water cooled casting roll and downstream wind up facilities. Blends containing 60%, 50% or 40% of REXFLEX WL203 FPO polyolefin and 40%, 50% or 60% of PICCOLYTE C135 terpene hydrocarbon resin were compounded in a 34 mm BERTORFF™ co-rotating twin screw extruder and fed to the center layer of the die. The two surface layers of the die were fed with ELVAX™ 3134 (DuPont Co.) poly(ethylene-co-vinyl acetate) having 12.0% vinyl acetate content and an 8.0 melt flow index, delivered from two independent single screw extruders. Flow rates from the three extruders were adjusted such that the surface layers were each 15% of the overall film and the center layer was 70% of the overall film. The casting roll was cooled to 23°C. Both 0.08 mm thick and 0.8 mm thick films were cast from each blend. The thicker films were used to prepare biaxially stretched films at a temperature of 75°C and a stretch rate of 100%/sec. All stretching was done in a simultaneous fashion to prepare films having 2x2, 3x3, 4x4, and 6x6 balanced draw ratios.

WO 02/064674

PCT/US01/46584

Manual manipulation of the films demonstrated that the films had a vinyl-like feel, and were non-elastomeric, conformable, drapable, and affinely deformable by hand. Although the films were dead-stretchable by hand at low elongation rates, they were tearable by hand at high elongation rates. The films had substantially isotropic behavior, that is, their physical properties were essentially the same in each of two orthogonal directions in the plane of the film (in this case, in the two directions of orientation).

Mechanical testing of the thin cast films (0.08 mm) and the biaxially stretched films was performed 7 to 10 days later using a tensile to break test, a stress relaxation test, and a strain recovery test.

Tensile modulus and deformation index were obtained using a tensile to break test, which was performed as follows. Film samples having a width of 12.7 mm were placed in a tensile tester at a gauge length of 50.8 mm. The tensile tester was operated at a crosshead speed of 25.4 mm/min (50%/min) to 1% strain, and then operated at 305 mm/min. (600%/min) until the sample failed. Tensile modulus was recorded as the secant modulus between 0.5% and 1% strain. Deformation index was recorded as the ratio of yield stress to draw stress.

Residual stress and strain recovery were obtained using a stress relaxation test, which was performed as follows. Film samples having a width of 12.7 mm were placed in a tensile tester at a gauge length of 50.8 mm. Two fiducial marks were placed 50.8 mm apart on the sample. The tensile tester was operated at a crosshead speed of 305 mm/min (600%/min) to 100% strain, so that the fiducial marks were 101.6 mm apart. The sample was held at 100% strain for 60 seconds and the residual stress recorded. The sample was removed from the tensile tester and allowed to recover unrestrained on a bench top for 24 hours at room temperature. The new length between the fiducial marks was recorded and the strain recovery calculated as a percentage of the original strain lost as the sample recovered on the bench top.

Data for the cast films and biaxially stretched films can be seen in Figs. 3, 4, 5 and 6. Fig. 3 shows the tensile modulus vs. stretch ratio for blends containing 40%, 50% or 60% hydrocarbon resin (curves 34, 35 and 36, respectively). The addition of the hydrocarbon resin to the polyolefin increased the tensile modulus of the blend. Above a sufficiently high orientation ratio (e.g., above a minimum or inflection point that tended to occur at around a 2X2 or 3X3 orientation), increased orientation also increased the tensile

WO 02/064674

PCT/US01/46584

modulus of the oriented blend. However, tensile modulus was more heavily influenced by hydrocarbon resin content than by stretch ratio. Tensile modulus values of about 620 to about 700 MPa were obtained from blends containing 60% hydrocarbon resin stretched 4X4 or 6X6. At 60% hydrocarbon resin content, films biaxially stretched at lower stretch ratios tended to be brittle with failures occurring prior to yield. As the biaxial stretch ratio was increased to 3X3 and beyond these films became more ductile and elongations beyond the yield point were realized. Thus although films containing 60% hydrocarbon resin that were cast or biaxially stretched up to 2X2 were brittle, similar films biaxially stretched to 3X3, 4X4, and 6X6 demonstrated elongations at break of 283%, 211% and 163%, respectively.

Fig. 4a shows stress-strain curves 40, 41 and 42 for film samples that were cast (curve 40), or stretched 2X2 (curve 41) or 3X3 (curve 42), respectively, prepared from the blend containing 50% hydrocarbon resin. Curve 40 exhibits non-affine deformation. Curves 41 and 42 in Fig. 4a show progressively greater degrees of affine deformation. As mentioned above, point 43 is the observed yield point for curve 40. Point 46 is the inflection point and deemed yield point for curve 42. The vertical height of point 43 in Fig. 4a shows the yield stress for curve 40, and the vertical height of point 44 shows the draw stress for curve 40. The horizontal extent of point 43 in Fig. 4a shows the yield strain for curve 40, and the horizontal extent of point 45 shows the draw strain for curve 40.

Fig. 4 shows the deformation index vs. stretch ratio for blends containing 40%, 50% or 60% hydrocarbon resin (curves 47, 48 and 49, respectively). The addition of the hydrocarbon resin to the polyolefin tended to cause non-affine deformation in the cast films. But as the biaxial stretch ratio was increased, the deformation index decreased and approached 1.0 (completely affine deformation) at suitably high stretch ratios. Thus the deformation index could be controlled at 1.0 even at the highest hydrocarbon resin contents. These highest hydrocarbon resin content materials are important because they also demonstrated the most dead stretch (conformable) characteristics as is shown in Fig. 5 and Fig. 6. For example, for 60% hydrocarbon resin materials stretched to 6x6, the residual stress was 10.7 MPa and the 24 hour strain recovery was 49% (see curve 56 in Fig. 5 and curve 66 in Fig. 6).

Example 3

Several 3 layer blown films were fabricated using a three layer annular die with a nominal diameter of about 62 mm. Blends containing 60%, 50% or 40% of REXFLEX WL203 FPO polyolefin and 40%, 50% or 60% of PICCOLYTE C135 terpene hydrocarbon resin were compounded in a BRABENDER conical twin screw extruder and fed to the center layer of the die. The two surface layers of the die were fed with ELVAX™ 3135 (DuPont Co.) poly(ethylene-co-vinyl acetate) having 12.0% vinyl acetate content and a 0.35 melt flow index, delivered from two independent single screw extruders. As in Example 2, flow rates from the three extruders were adjusted such that the surface layers were each 15% of the overall film and the center layer was 70% of the overall film. The take up speed and bubble air pressure were adjusted to give a nominal MD x TD stretch ratio of 8X2 and a final film thickness of approximately 0.1 mm. The mechanical properties of the blown film were evaluated in the machine and transverse directions using the methods described in Example 2. Data for these blown films can be seen in Figs. 7, 8, 9 and 10. Fig. 7 shows tensile modulus vs. hydrocarbon resin content in the machine direction and transverse direction (curves 71 and 72, respectively). Fig. 8 shows deformation index vs. hydrocarbon resin content in the machine direction and transverse direction (curves 81 and 82, respectively). Fig. 9 shows residual stress vs. hydrocarbon resin content in the machine direction and transverse direction (curves 91 and 92, respectively). Fig. 10 shows strain recovery vs. hydrocarbon resin content in the machine direction and transverse direction (curves 101 and 102, respectively). As was also shown in Fig. 3, Fig. 7 illustrates that tensile modulus was influenced more by hydrocarbon resin content than by stretch ratio. Even though the unbalanced stretch ratio from the blown film process was 8 MD x 2 TD, the tensile modulus of the blown films appeared to be the same in both test directions. The orientation delivered via the blowing process may not have been as high as that delivered via the tentering process used in Example 2, since the observed deformation indices were generally higher for the blown films (compare curve 46 in Fig. 4 and curves 81 and 82 in Fig. 8). However, the benefits of increasing orientation in order to lower the deformation index can still be seen in Fig. 8. In Fig. 8, the MD deformation index (curve 81) was lower than the transverse direction deformation index (curve 82). This appears to have been caused by the higher stretch ratio in the machine direction. As was the case for the tentered films of Example 2, the blown

WO 02/064674

PCT/US01/46584

films of this Example 3 also exhibited improved dead stretch characteristics (low residual stress and low strain recovery) at higher hydrocarbon resin concentrations (compare Figs. 5, 6, 9 and 10).

5 The results in Examples 1 through 3 show that blends containing higher hydrocarbon resin concentrations had increased tensile modulus at room temperature, and decreased tensile modulus at elevated temperatures. This facilitates application of thin films (e.g., graphic films) on large substrates, and helps the applicator conform the film to irregularities in the substrate via the use of moderate heat. The results in Examples 2 and 3 also show that higher hydrocarbon resin concentrations decreased both residual stress and strain recovery. These properties enable fabrication of films having "dead stretch" characteristics that are very similar to and in some cases better than plasticized PVC. Such "dead stretch" characteristics allow graphic films to be tightly applied using coated adhesives to irregular (contoured) surfaces, and enable the applied film to hold the shape of the underlying irregular surface for the lifetime of the graphic. Sufficient orientation either via a tentering process or a blown film process also has the beneficial effect of lowering the deformation index and providing more affine deformation. Affine (uniform) deformation helps preserve the appearance of printed graphics despite application of the graphic to an irregular surface.

20 Example 4

Using the method of Example 2, three 3 layer films were prepared. The center layer of the die was fed with a blend of 60% REXFLEX WL203 FPO polyolefin and 40% PICCOLYTE C135 terpene hydrocarbon resin that had been compounded in a LEISTRITZ™ 34-mm co-rotating twin screw extruder. One of the outer layers of the die was fed with SURLYN™ 1705-1 zinc ionomer of ethylene methacrylic acid copolymer delivered from a single screw extruder. This layer formed a high gloss, solvent resistant and abrasion resistant layer in the final film construction. The other outer layer of the die was fed with BYNEL™ 3101 acrylate-modified ethylene vinyl acetate copolymer having a 18% vinyl acetate content delivered from a second single screw extruder. This layer formed a receptor layer to which would be applied a layer of acrylate-based retroreflective cube corner elements. Flow rates from the three extruders were adjusted such that the high gloss layer was 10%, the core layer was 70% and the receptor layer was 20% of the

WO 02/064674

PCT/US01/46584

resulting film. The other two films were prepared in a similar fashion, using BYNEL 3860 anhydride-modified ethylene vinyl acetate copolymer or MORTHANE PN09-200 thermoplastic polyurethane in the receptor layer in place of BYNEL 3101 copolymer. The receptor layers of all three films were corona-treated to facilitate adhesion of the cube-corner retroreflective elements.

Fig. 11 shows dynamic mechanical analysis curves illustrating Tan δ vs. temperature for the multilayer films of the invention and for plasticized PVC. All three multilayer films had similar dynamic analysis curves, shown as curve 111 in Fig. 11. Plasticized PVC is shown as curve 113 in Fig. 11. Fig. 11 also shows storage modulus vs. temperature curves for the multilayer film and for plasticized PVC (curves 115 and 117, respectively). The multilayer film closely matched the mechanical properties of the plasticized PVC film.

Example 5

Using the method of Example 4, several 3 layer films were prepared using a core layer containing a blend of 80% REXFLEX WL203 FPO polyolefin and 20% PICCOLYTE C135 terpene hydrocarbon resin, and a gloss layer made from SURLYN 1705-1 ethylene/(meth)acrylic acid copolymer. In all instances the extruders were adjusted so that the receptor layer represented 10% of the film. The extruders were adjusted so that in most instances the core represented 70% of the film. However, for Film 5-2, the extruders were adjusted so that the core represented 50% of the film. Set out below in Table I are the film number and the amounts and types of materials employed in the receptor layer for each film.

WO 02/064674

PCT/US01/46584

Table I

<u>Film No.</u>	<u>Receptor Layer</u>
5-1	20% BYNEL 3101 acrylate-modified ethylene vinyl acetate
5-2	40% BYNEL 3101 acrylate-modified ethylene vinyl acetate
5-3	20% BYNEL 2014 acid-modified ethylene acrylate
5-4	20% BYNEL 2002 acid-modified ethylene acrylate
5-5	20% ELVAX 3165 ethylene vinyl acetate
5-6	20% BYNEL 22E695 amine-modified acid copolymer
5-7	20% NUCREL 0403 ethylene/methacrylic acid copolymer

The films felt like plasticized PVC.

5

Example 6

Using the method of Example 5, films were prepared using a core made from 90% or 80% REXFLEX WL 203 FPO polyolefin, blended with 10% or 20% REGALITE™ V3120 partially hydrogenated hydrocarbon resin. The films each contained 10% of a gloss layer made from SURLYN 1705-1 ethylene/(meth)acrylic acid copolymer. Set out below in Table II are the film number and the amounts and types of materials employed in the receptor layer and core layer for each film.

10

Table II

<u>Film No.</u>	<u>Receptor Layer</u>	<u>Core Layer</u>
6-1	30% BYNEL 3101 modified EVA	60% 20/80 REGALITE V3120/REXFLEX WL 203
6-2	20% BYNEL 3101 modified EVA	60% 20/80 REGALITE V3120/REXFLEX WL 203
6-3	20% BYNEL 2014 acid-modified ethylene acrylate	60% 20/80 REGALITE V3120/REXFLEX WL 203

15 The films felt like plasticized PVC.

WO 02/064674

PCT/US01/46584

Example 7

Using the method of Example 4, a 3 layer film containing a fluorescent dye in the core layer was prepared. The dye was protected from degradation and discouraged from migration by the outer layers of the film. HOSTASOL™ Yellow 3G fluorescent dye (Clariant Corp.) was added to the core material blend at the extruder. The resulting film felt like plasticized PVC.

Example 8

Using the method of Example 1, film samples containing a 60:40 ratio of polyolefin and hydrocarbon resin were combined with 34.65% titanium dioxide and 0.42% of IRGANOX™ 1010 antioxidant (commercially available from Ciba Specialty Chemicals, Inc.), 0.84% IRGAFOS™ 12 antioxidant (commercially available from Ciba Specialty Chemicals, Inc.), 0.25% TINUVIN™ 328 UV absorber (commercially available from Ciba Specialty Chemicals, Inc.) and 0.25% TINUVIN 770 hindered amine light stabilizer (commercially available from Ciba Specialty Chemicals, Inc.). Films were prepared using three different hydrocarbon resins (PICCOLYTE C135, REGALREZ 1139, or REGALITE T1140) from three different lots of each hydrocarbon resin. Weathering was evaluated using an ATLAS™ CI 65A Xenon Arc weatherometer and ASTM Test Method G26, Method A. Tensile data was collected on all 9 film samples after 500 hours. The strain at break and segment modulus values (measured between 1.5 and 2% strain) showed the following changes, indicating the extent to which embrittlement of the film samples occurred due to weathering. For film samples that contained PICCOLYTE C135 hydrocarbon resin the average changes in strain at break and segment modulus were -78% and +34%, respectively. For film samples containing REGALREZ 1139 resin, the average changes were -75% and +18%. For film samples containing REGALITE T1140 resin, the average changes were -12% and +12%.

Example 9

Using the method of Example 8, additional film samples containing REGALREZ 1139 or REGALITE T1140 hydrocarbon resin were prepared using 34.32% TiO₂, and double the amounts of the antioxidants, UV absorber and HALS used in Example 8. The film samples were evaluated in the weatherometer for 1000 hours. The strain at break and

WO 02/064674

PCT/US01/46584

segment modulus values showed the following changes, indicating the extent to which embrittlement of the film samples occurred due to weathering. For film samples containing REGALREZ 1139 resin, the average changes were -73% and +28%. For film samples containing REGALITE T1140 resin, the average changes were -6% and +7%.

5

Example 10

Using the method of Example 9, additional film samples containing PICCOLYTE C135, REGALREZ 1139 or REGALITE T1140 hydrocarbon resin were prepared using 34.32% TiO₂, 0.25 each of the antioxidants IRGANOX 1010 and IRGAFOS 168, 0.5% of the UV absorber TINUVIN 328, and 0.25 Wt.% each of the HALS TINUVIN 770 and CHIMASORB™ 2020 (commercially available from Ciba Specialty Chemicals, Inc.). The film samples were evaluated in the weatherometer for 500 hours. The strain at break and segment modulus values showed the following changes, indicating the extent to which embrittlement of the film samples occurred due to weathering. For film samples containing PICCOLYTE C135 resin, the average changes were +25% and +4%. For film samples containing REGALREZ 1139 resin, the average changes were -2% and +1%. For film samples containing REGALITE T1140 resin, the average changes were -42% and -15%.

10

15

20

Example 11

Using the method of Example 9, additional film samples containing no hydrocarbon resin, or REGALREZ 1139 or REGALITE T1140 hydrocarbon resin, were prepared using varying amounts of titanium dioxide, the antioxidants IRGANOX 1010 and IRGAFOS 12, the UV absorber TINUVIN 328, and the HALS TINUVIN 770. The run number and amount of each ingredient are set out below in Table III.

25

WO 02/064674

PCT/US01/46584

Table III

Run No.	Polyolefin	Hydrocarbon Resin	TiO ₂	Antioxidant	Antioxidant	UV Absorber	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
11-7	38.28%	25.4% ²	34.32%	0.84% ³	0.17% ⁴	0.50% ⁵	0.50% ⁶

31

¹REGALREZ 1139
²REGALREZ 1140
³IRGANOX 1010
⁴IRGAFOS 12
⁵TINUVIN 328
⁶TINUVIN 770

5

10

WO 02/064674

PCT/US01/46584

The film samples of Run Nos. 11-2 through 11-7 were evaluated in the weatherometer for 1000 hours, then evaluated for 60° gloss difference using ASTM D523-89 and a MICRO-TRI-GLOSS™ Model 4520 gloss meter (BYK Gardner Co.), for color difference using ASTM D2244-93, and for yellowness and whiteness index difference using ASTM E313-98. Fig. 12 shows the 60° gloss results, and indicates that Run No. 11-6 provided very good gloss retention. Fig. 13 shows the color test results. The first data bar for each sample in Fig. 13 shows ΔL , which is a measure of whiteness/blackness shift. The second data bar shows Δa , which is a measure of green/red shift. The third data bar shows Δb , which is a measure of blue/yellow shift. The fourth data bar shows ΔE , which is a calculated from ΔL , Δa and Δb . The fifth data bar shows ΔWI , which is a measure of whiteness index shift, and the sixth data bar ΔYI , which is a measure of the yellowness index shift. Run No. 11-3 was not evaluated for ΔWI or ΔYI . As shown in Fig. 13, Run No. 11-6 provided particularly good color stability.

Example 12

Using the method of Examples 2 and 4, a 3-layer film was fabricated and biaxially oriented at a 6X6 ratio by simultaneous stretching. The core layer of the film contained a blend of 40% REXFLEX WL203 FPO polyolefin and 60% PICCOLYTE C135 terpene hydrocarbon resin. The skin layers of the film (which each represented 15% of the overall film construction) contained ELVAX™ 3134 poly(ethylene-co-vinyl acetate). The resulting clear graphic film was laminated to an acrylic pressure sensitive adhesive that had been precoated on a release liner.

An unimaged sample of the film was tested for conformability by applying a 25.4 mm wide strip of the film to an acrylic painted metal panel having three depressed channels in its surface. The channels were sized so that when the film was bridged across the channels and then stretched down into the channels, the applied film would be elongated by 10%, 15%, and 25% respectively. The unimaged film was stretched into these channels at room temperature using finger pressure. It deformed easily into the channels without breaking. The applied film was examined after four days and showed no signs of lifting out of the channels.

An electrostatically printed image was transferred from a transfer paper to a sample of the clear graphic film using a hot roll laminator. A 25.4 mm wide strip of the

WO 02/064674

PCT/US01/46584

imaged film was applied to the channeled panel at room temperature using finger pressure. The imaged film deformed easily into the channels without breaking and without severe distortion of the image. The imaged film application was repeated by heating the film and panel for one minute at 66°C after the film had been bridged over the channels. The heated film deformed easily into the channels without breaking and without severe distortion of the image. The applied film was examined after four days and showed no signs of lifting out of the channels.

A sample of the imaged film was also applied to a plastic panel that had a 15-mm deep rounded contour molded into the face of the panel. The film was applied to the panel by bridging the film over the contour, and then stretching the film down into the contour using finger pressure and a heat gun. The imaged film deformed easily and stretched down into the contour without breaking and without severe distortion of the image. The applied film was examined after four days and showed no signs of lifting out of the contour.

Example 13

Using the method of Example 4, a series of three different 4-layer films was prepared by co-extrusion. The core layer of each film was formed by dissolving 0.25% each of CYTEC™ UV531 and CYTEC™ UV 3346 ultraviolet stabilizers in a hydrocarbon resin, melting the resulting mixture and metering separate streams of the molten mixture and a polyolefin to a 34-mm LEISTRITZ™ co-rotating twin screw extruder equipped with a pelletizer. The pellets were fed to a second twin screw extruder and into the second layer of a 4-layer die. A single screw extruder was used to deliver two split streams containing BYNEL™ 3101 copolymer and 0.25% each of CYTEC UV531 and CYTEC UV3346 ultraviolet stabilizers to the first and third layers of the die. The first layer formed a receptor layer in the finished film, and the third layer formed a tie layer between the core layer and a gloss layer. The gloss layer was formed by delivering SURLYN™ 1705-1 copolymer and 0.25% each of CYTEC UV531 and CYTEC UV 3336 ultraviolet absorbers from a further single screw extruder. The flow rates were adjusted so that the receptor, core, tie and gloss layers represented 20%, 60%, 10% and 10%, respectively, of the total film construction. In addition to the ultraviolet stabilizers

WO 02/064674

PCT/US01/46584

mentioned above, the three different 4-layer films contained the core materials shown below in Table IV:

Table IV

<u>Film No.</u>	<u>Core Layer Ingredients</u>
13-1	55% EXACT™ 3024 polyolefin ¹ 15% EXACT™ 4033 polyolefin ¹ 30% REGALITE™ V3120 resin ²
13-2	80% ADFLEX™ KS 359P polyolefin ³ 20% REGALITE™ V3120 resin ²
13-2	50% EXACT™ 3035 polyolefin ¹ 20% EASTMAN™ SP 1305 polyolefin ⁴ 30% REGALITE™ V3120 resin ² 0.1 wt% HOSTASOL 3G fluorescent dye ⁵

¹ Exxon Chemicals, Inc.

² Hercules, Inc.

³ Basell Polyolefins

⁴ Eastman Chemicals Inc.

⁵ Clariant Corporation; dissolved in the resin and then metered into the twin screw extruder.

Two films having overall calipers of 0.25 mm and 0.18 mm were prepared from Film No. 13-2 by varying the line speed. The proportional layer thicknesses remained the same for these two films. The receptor layer surfaces of all of the films were corona-treated prior to casting an acrylate syrup on the corona-treated surfaces to form a layer of cube-corner retroreflective elements.

Example 14

Using the method of Example 3, several 3-layer blown films having clear, white or black core layers were fabricated using blown film processing techniques. These 3-layer films can be used as replacements for plasticized PVC films on vehicles, e.g., as graphic films or other decorative decals on automobiles, trucks and motorcycles, and blackout films or other decorative trim applied around the doors and windows of automobiles and trucks. Film conformability is important for ensuring long-term intimate adhesion of the film to the irregular or compound curved surfaces typically found on vehicles. Without sufficient conformability, the stresses set up in the films during application can cause the film to pull away from the vehicle surface and undergo undesirable effects such as edge lifting. In addition, the film preferably should have an appropriate tensile modulus so that the film is sufficiently self-supporting to facilitate handling during film application.

WO 02/064674

PCT/US01/46584

The clear films and the white film had a finished thickness of 0.06 mm, and the black film had a finished thickness of 0.10 mm. In each case the core layer was 70% of the overall film construction and the two surface layers were each 15% of the overall film construction. The core layer provided conformability and mechanical properties mimicking plasticized PVC, and served as the carrier for pigments (if present). The surface layer on the outside of the blown bubble construction provided a receptor layer for a subsequently-applied layer of pressure sensitive adhesive (PSA). The surface layer on the inside of the blown bubble provided a receptor layer for subsequently-applied decorative inks and clear coats. All blends for the core layer and surface layers were compounded and pelletized prior to extrusion of the blown film. The white core layer of sample 14-6 was compounded in a BUSS KNEADER™ reciprocating extruder. The remaining film layers were compounded in a 40 mm BERSTORFF™ co-rotating twin-screw extruder having a 26:1 length to diameter ratio.

The films were extruded through a nominal 101.6 mm diameter annular blown film die fed by three single-screw extruders set up to deliver the core layer and surface layer blends. The pressures and temperatures were rates were adjusted to provide a 15% outer surface layer/70% core layer /15% inner surface layer construction. The bubble take up speed and bubble pressure were adjusted to give nominal MD x TD orientation ratios of either 9x3 or 5.5x3. Set out below in Table V are the run number, composition of each layer, overall film thickness and film orientation ratios for each film.

WO 02/064674

PCT/US01/46584

Table V

Film Number	Film Type	Core Layer (70 wt %)	PSA Receptor Layer (15 wt %)	Ink Receptor Layer (15 wt %)	Film Thickness (mm)
14-1	clear	74.7% NUCREL 1202HC ¹ 24.9% REGALITE T-1140 ² 0.4% CHIMASSORB 944 ³	72.0% BYNREL 3101 ⁴ 24.0% MACROMELT 6239 ⁵ 4.0% UV10407 ⁶	68.3% BYNREL 3101 ⁷ 19.2% ELVALOY 741 ⁸ 3.5% UV10407 ⁹ 7.0% ABC-5000 ¹⁰	0.06
14-2	clear	74.7% NUCREL 1202HC 24.9% REGALITE T-1140 0.4% CHIMASSORB 944	72.0% BYNREL 3101 24.0% MACROMELT 6239 4.0% UV10407	52.5% BYNREL 3101 35.0% ELVALOY 741 3.5% UV10407 7.0% ABC-5000	0.06
14-3	Clear	74.7% NUCREL 1202HC 24.9% REGALITE T-1140 0.4% CHIMASSORB 944	72.0% BYNREL 3101 24.0% MACROMELT 6239 4.0% UV10407	74.3% NUCREL 1202HC 9.2% MACROMELT 6239 3.7% UV10407 4.0% ABC-5000	0.06
14-4	Black	67.4% NUCREL 1202HC 24.2% REGALITE T-1140 8.0% BLACK PEC ⁹ 0.4% CHIMASSORB 944	72.0% BYNREL 3101 24.0% MACROMELT 6239 4.0% UV10407	68.3% BYNREL 3101 19.2% ELVALOY 741 3.5% UV10407 7.0% ABC-5000	0.10
14-5	Black	67.0% SURLYN 1705-1 ¹⁰ 24.2% REGALITE T-1140 8.0% BLACK PEC 0.4% CHIMASSORB 944	72.0% BYNREL 3101 24.0% MACROMELT 6239 4.0% UV10407	68.3% BYNREL 3101 19.2% ELVALOY 741 3.5% UV10407 7.0% ABC-5000	0.10
14-6	White	55.9% SURLYN 1705-1 18.7% REGALITE T-1140 25.0% TIFURE RI051 ¹¹ 0.4% CHIMASSORB 944	72.0% BYNREL 3101 24.0% MACROMELT 6239 4.0% UV10407	74.3% NUCREL 1202HC 9.2% MACROMELT 6239 3.7% UV10407 4.0% ABC-5000	0.06

1. Poly(ethylene co-methacrylic acid), Dupont Packaging
2. Hydrocarbon resin, Hercules Resins
3. Hindered amine light stabilizer, Chiba Specialty Chemicals
4. Acrylic acid modified poly(ethylene co-vinyl acetate), Dupont Packaging
5. Polyurethane, Huls
6. Light stabilizer, Santar, Amper Corp.
7. Carbon monoxide modified poly(ethylene co-vinyl acetate), E. I. duPont de Nemours and Co.
8. Anti-blocking agent, Polyfil Corp.
9. Carbon black concentrate, PolyOne Corp.
10. Isomer based on poly(ethylene co-methacrylic acid), Dupont Packaging
11. TIO pigment, E. I. duPont de Nemours and Co.

WO 02/064674

PCT/US01/46584

A number of performance characteristics were evaluated for each film sample. Two plasticized PVC films (referred to as films "PVC-1" and "PVC-2") currently used in automotive applications and having respective film thicknesses of 0.05 mm and 0.09 mm were similarly evaluated. Young's modulus and elongation to break were measured using a tensile to break test similar to that used in Example 2. However, the tensile tester was operated at a reduced crosshead speed of 152.4 mm/min. (300%/min. instead of 600%/min.) after 1% strain and until the sample failed. Residual stress was measured using a stress relaxation test similar to that used in Example 2. However, the film samples were stress relaxed after an elongation of 10% instead of 100%, and a crosshead speed of 152.4 mm/min. was employed instead of 305 mm/min.

Set out below in Table VI are the run number, film thickness, Young's modulus, elongation at break, and residual stress for each material.

Table VI

Run No.	Film Thickness	Tensile Test				Stress Relaxation	
		Young's Modulus (MPa)		Break Elongation (%)		Residual Stress (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	---	---

Example 15

A polyolefin (EXACT™ 3024, Exxon Chemical Products) and a hydrocarbon resin (REGALITE™ V3120, Hercules, Inc.) were mixed in selected proportions using a BRABENDER mixing head to formulate individual blends containing 0%, 10%, 30%

WO 02/064674

PCT/US01/46584

or 50% hydrocarbon resin. Each blend was then pressed and quenched to form a clear homogenous film between 0.2 and 0.4 mm thick.

Strain recovery was characterized for each of the blends approximately four hours and two days after blend formation. At both the four hour and two day intervals, three 10 mm wide by approximately 150 mm long test strips were cut from each film. Two fiducial lines were drawn on each test strip 50 mm apart. The test strips were mounted into the test grips of a mechanical tensile tester (SINTECH™, MTS Systems Corp.) whose test grips had been set 60 mm apart, so that the fiducial lines were equidistant from the nearest test grip. An elongation of 100% was imparted to each test strip at a crosshead speed of 1000 mm/min. Immediately after elongation, the test strips were removed from the test grips and allowed to relax unrestrained at room temperature. After 5 minutes of relaxation, the distance L between the fiducial marks was recorded. The three test strip measurements for each blend were averaged and the strain recovery was calculated according to formula % Strain Recovery = 100% x (100-L)/50. Set out below in Table VII are the run number, % polyolefin/% hydrocarbon resin, and the calculated strain recovery values four hours and two days after blend formation.

Table VII

<u>Run No.</u>	<u>% Polyolefin/% Hydrocarbon Resin</u>	<u>Four Hour Strain Recovery, %</u>	<u>Two Day Strain Recovery, %</u>
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

Thus, for these samples, the unoriented films of Run Nos. 15-1 through 15-3 initially exhibited more than 50% strain recovery, and the film of Run No. 15-4 initially exhibited less than 50% strain recovery. However, when the films were allowed to age for two days before making physical property measurements, then the films of Run Nos. 15-3 and 15-4 exhibited less than 50% strain recovery. These strain recovery values should drop further following additional aging, albeit at a reduced rate of change.

In Japanese Published Patent Application No. HEI 2000-273250, several unoriented blended films are reported in Table II and several comparison unoriented

WO 02/064674

PCT/US01/46584

films are reported in Table III. The time delay, if any, between film formation and physical property measurement was not reported. These reported films are said to have 5 minute "Elastic Recovery" values (calculated using the formula "elastic recovery (%) = $((L1-50)/50 \times 100$ " where L1 is the distance between fiducial indicator lines 5 minutes after release) of from 13.2 to 38.5 in the machine direction and from 13.4 to 39.5 in the transverse direction. Converting these values to strain recovery values using the formula shown above, the reported films of HEI 2000-273250 had strain recovery values of from 61.5 to 86.8 in the machine direction and from 60.5 to 86.6 in the transverse direction. These reported films were thus elastomeric films as defined above.

Example 16

Using the method of Example 15, a polyolefin (ATTANE™ 4404, Dow Chemical Co.) and a hydrocarbon resin (REGALITE™ V3120, Hercules, Inc.) were mixed in selected proportions using a BRABENDER mixing head to formulate individual blends containing 0%, 20%, 25% or 30% hydrocarbon resin. Each blend was then pressed and quenched to form a clear homogenous film between 0.2 and 0.4 mm thick. Using the method of Example 1, the T_g of each of the films was evaluated. Curves 141, 142, 143, and 144 in Fig. 14 show the resulting dynamic mechanical analysis (DMA) curves illustrating Tan δ vs. temperature for 100% polyolefin (curve 141) and for blends containing 20%, 25% and 30% hydrocarbon resin (curves 142, 143 and 144, respectively). The pure polyolefin exhibited two Tan δ peaks, suggesting the existence of phase separation. As an increasing amount of the hydrocarbon resin was added to the polyolefin, the two tan delta peaks collapsed into a single symmetric peak, indicative of improved optical properties and reduced haze for the resulting film. Thus the hydrocarbon resin may act as a compatibilizer and inhibit phase separation.

Various modifications and alterations of this invention will be apparent to those skilled in the art, and thus this invention should not be restricted to the illustrative examples set forth herein.

WO 02/064674

PCT/US01/46584

Claims:

1. 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.
2. A blend according to claim 1 wherein the film is also conformable, drapable or affinely deformable by hand.
3. A film comprising a blend according to claim 1 or claim 2.
4. A film according to claim 3 wherein the film is oriented.
5. A film according to claim 3 having a deformation index less than about 1.1.
6. A film according to claim 3 having a deformation index less than about 1.05.
7. A film according to claim any of claims 3 to 6 wherein the film is substantially isotropic in two orthogonal directions in the plane of the film.
8. A film according to any of claims 3 to 7 wherein the film is clear and non-hazy.
9. A film according to any of claims 3 to 8 in the form of a multilayer film comprising a layer or layers comprising the blend and one or more additional layers.
10. A film according to claim 9 wherein at least one of the additional layers comprises an ink-receptive layer, an adhesive, a scratch-resistant layer or a layer comprising retroreflective elements.
11. A film according to any of claims 3 to 10 wherein the film is sewable, launderable and weldable.
12. A fiber comprising a blend according to claim 1 or claim 2.

WO 02/064674

PCT/US01/46584

13. A blend, film or fiber according to any of claims 1 to 12 comprising at least about 20 wt. % hydrocarbon resin.
14. A blend, film or fiber according to any of claims 1 to 12 comprising at least about 40 wt. % hydrocarbon resin.
15. A blend, film or fiber according to any of claims 1 to 12 comprising at least about 60 wt. % hydrocarbon resin.
16. A blend, film or fiber according to any of claims 1 to 15 comprising a blend of hydrocarbon resin together with semicrystalline or amorphous polyolefin, or a mixture thereof.
17. A blend, film or fiber according to claim 16 comprising wherein the polyolefin comprises an ethylene or propylene copolymer, a mixed tacticity polypropylene, or a blend thereof.
18. A blend, film or fiber according to claim 17 wherein the polyolefin comprises an ethylene/butene, ethylene/hexene or ethylene/octene copolymer.
19. A blend, film or fiber according to claim 17 wherein the polyolefin comprises an ethylene or propylene copolymer.
20. A film according to claim 9 comprising a graphic marking film having an image receptive layer and an adhesive layer.
21. A film according to claim 20 further comprising an image and a protective overlayer.
22. A film according to claim 9 comprising a receptor layer and a layer of retroreflective elements.
23. A film according to claim 22 further comprising a gloss layer.
24. A method for making a plasticized-PVC-like film from the blend of claim 1 comprising blending, extruding and optionally orienting a mixture comprising such blend.

WO 02/064674

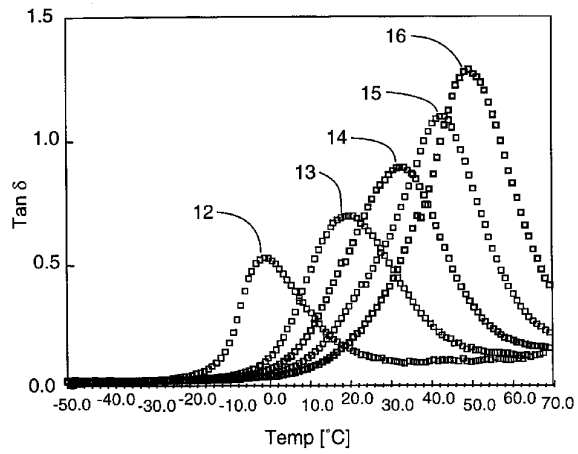
PCT/US01/46584

25. A method according to claim 24 wherein the film is oriented sufficiently so that it has a deformation index less than about 1.1.
26. A method according to claim 24 wherein the film is oriented sufficiently so that it has a deformation index less than about 1.05.
27. A method according to any of claims 24 to 26 wherein the film is biaxially oriented at an orientation ratio of at least about 2X2.
28. A method according to any of claims 24 to 27 wherein the film is oriented by blowing a tube of the film to increase the diameter of the tube.
29. A method according to any of claims 24 to 28 wherein the blend comprises at least about 20 wt. % hydrocarbon resin.
30. A method according to any of claims 24 to 28 wherein the blend comprises at least about 40 wt. % hydrocarbon resin.
31. A method according to any of claims 24 to 28 wherein the blend comprises at least about 60 wt. % hydrocarbon resin.
32. A method according to any of claims 24 to 31 further comprising forming one or more additional layers on the film.
33. A method according to any of claims 24 to 32 further comprising adding to the mixture one or more of an antioxidant, UV absorber or light stabilizer, so that a film made from the mixture maintains its color, elongation or gloss after extended exposure to outdoor conditions.

WO 02/064674

PCT/US01/46584

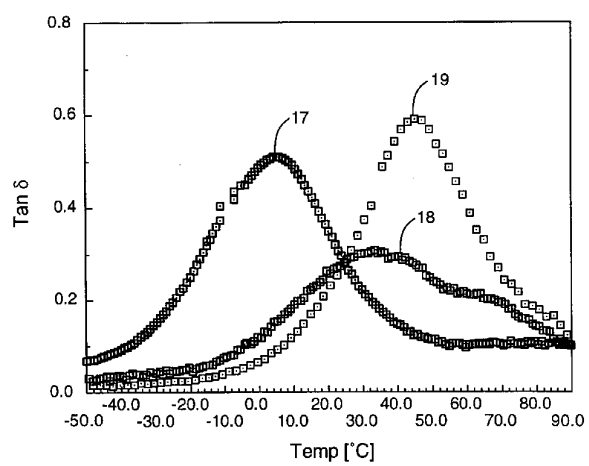
1/12

**FIG. 1**

WO 02/064674

PCT/US01/46584

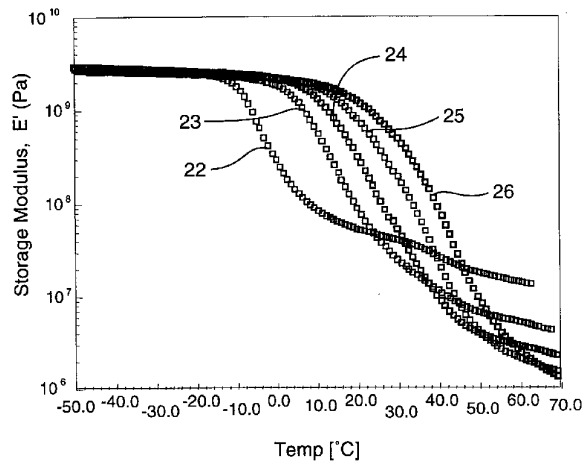
2/12

**FIG. 1a**

WO 02/064674

PCT/US01/46584

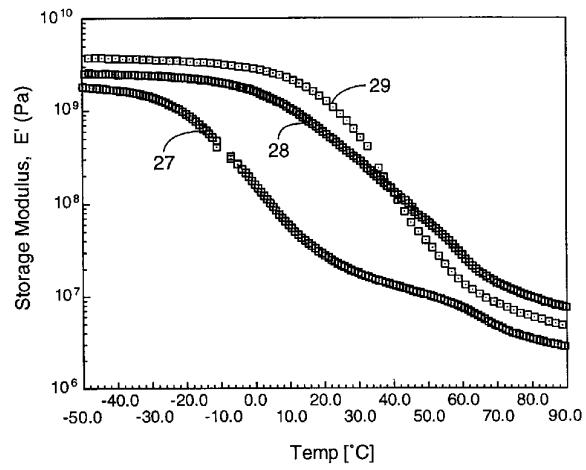
3/12

**FIG. 2**

WO 02/064674

PCT/US01/46584

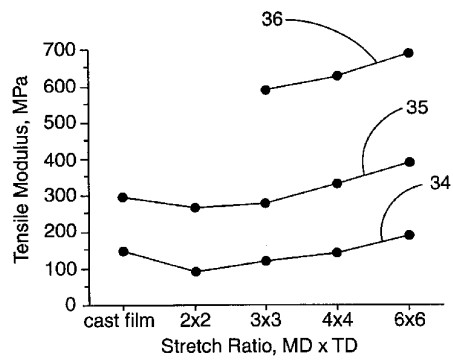
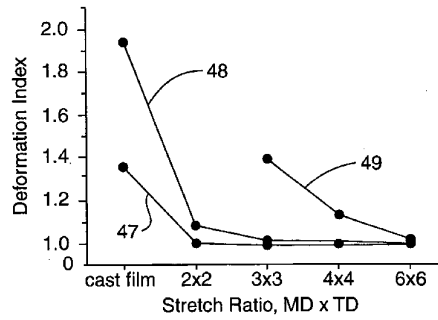
4/12

**FIG. 2a**

WO 02/064674

PCT/US01/46584

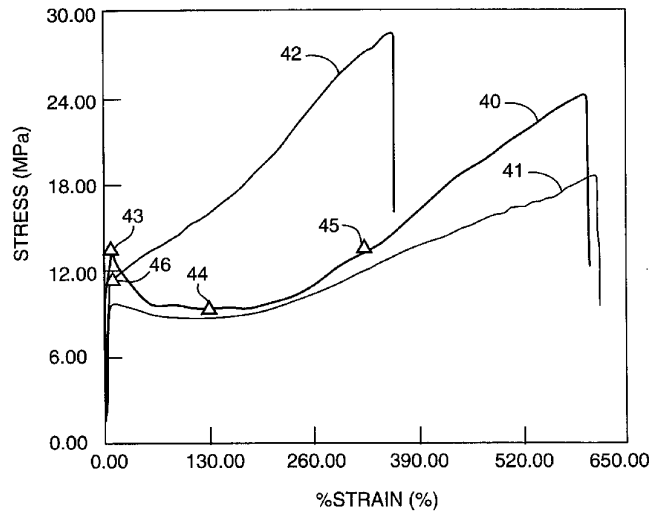
5/12

**FIG. 3****FIG. 4**

WO 02/064674

PCT/US01/46584

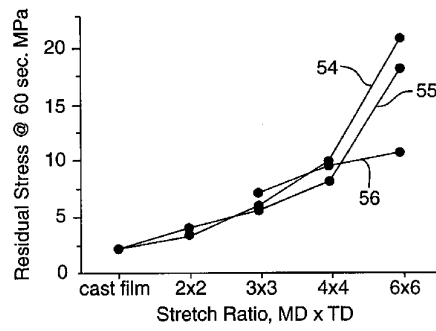
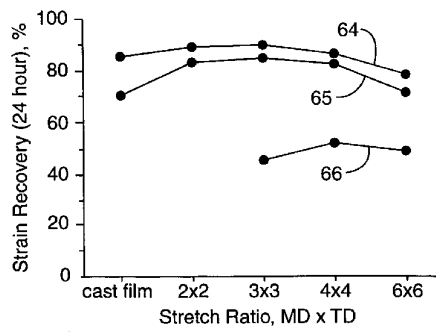
6/12

**FIG. 4a**

WO 02/064674

PCT/US01/46584

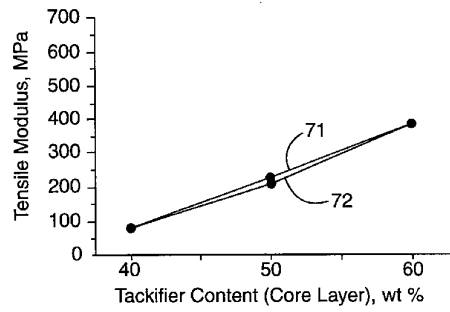
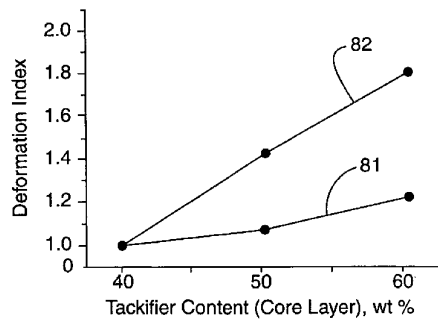
7/12

**FIG. 5****FIG. 6**

WO 02/064674

PCT/US01/46584

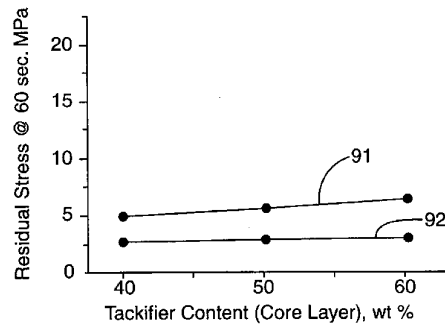
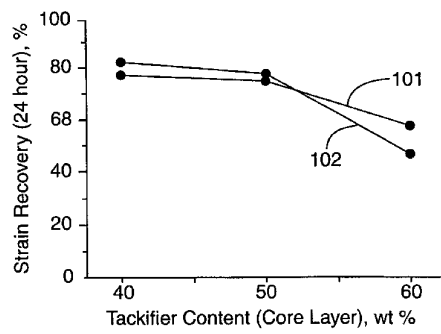
8/12

**FIG. 7****FIG. 8**

WO 02/064674

PCT/US01/46584

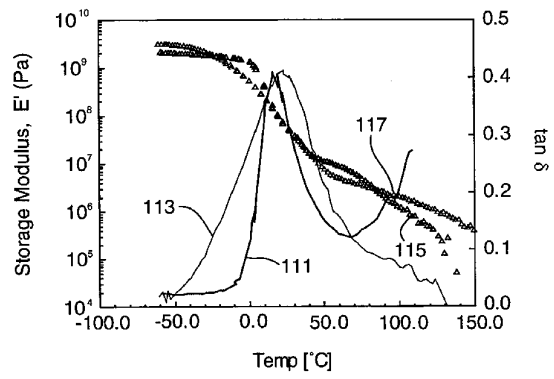
9/12

**FIG. 9****FIG. 10**

WO 02/064674

PCT/US01/46584

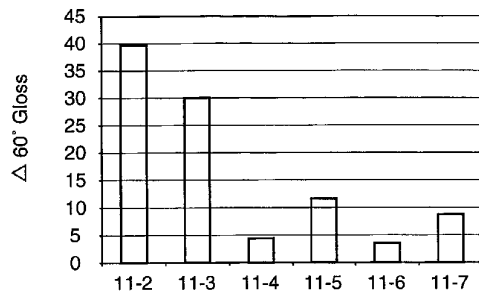
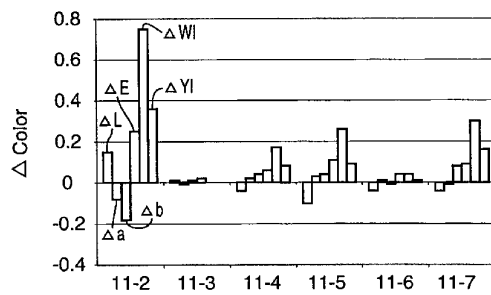
10/12

**FIG. 11**

WO 02/064674

PCT/US01/46584

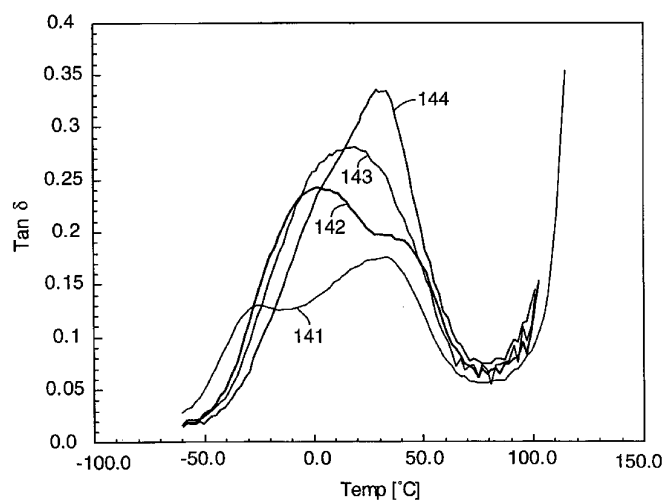
11/12

**FIG. 12****FIG. 13**

WO 02/064674

PCT/US01/46584

12/12

**FIG. 14**

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
22 August 2002 (22.08.2002)

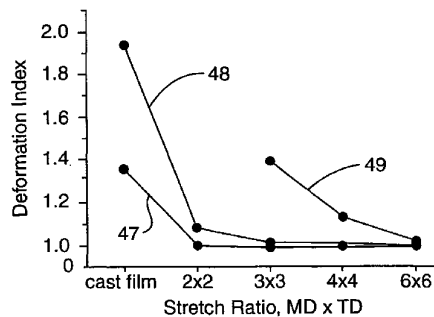
PCT

(10) International Publication Number
WO 02/064674 A3

- (51) International Patent Classification: C08L 23/02, 45/00, C08J 5/18, D01D 5/00, B32B 27/32 (74) Agents: BATES, Carolyn, A. et al., Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/46584 (81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CIL, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), DE, DK (utility model), DM, DZ, EC, EE (utility model), EL, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GL, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) International Filing Date: 6 December 2001 (06.12.2001) (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GIL, GM, KL, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/783,356 14 February 2001 (14.02.2001) US
- (71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (72) Inventors: CARTER, Brandt K.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). REE, Buren R.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). OWUSU, Osei A.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). NAPIERALA, Mark E.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- Published:
— with international search report

[Continued on next page]

(54) Title: REPLACEMENT FOR PLASTICIZED POLYVINYL CHLORIDE



(57) Abstract: 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.

WO 02/064674 A3

WO 02/064674 A3 

(88) Date of publication of the international search report: 31 October 2002 *For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

CORRECTED VERSION

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
22 August 2002 (22.08.2002)

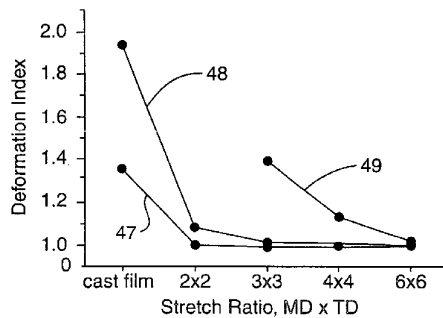
PCT

(10) International Publication Number
WO 02/064674 A3

- (51) International Patent Classification: C08L 23/02, 45/00, C08J 5/18, D01D 5/00, B32B 27/32
- (21) International Application Number: PCT/US01/46584
- (22) International Filing Date: 6 December 2001 (06.12.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/783,356 14 February 2001 (14.02.2001) US
- (71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (72) Inventors: CARTER, Brandt K.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). REE, Buren R.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). OWUSU, Osei A.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). NAPIERALA, Mark E.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (74) Agents: BATES, Carolyn, A. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ, DE (utility model), DE, DK (utility model), DK, DM, DZ, EC, EE (utility model), FI, ES, IT (utility model), IT, GB, GD, GH, GI, GM, HN, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continued on next page]

(54) Title: REPLACEMENT FOR PLASTICIZED POLYVINYL CHLORIDE



(57) Abstract: 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.

WO 02/064674 A3

WO 02/064674 A3 **Published:**

— with international search report

(15) Information about Correction:

see PCT Gazette No. 47/2003 of 20 November 2003, Section II

(88) Date of publication of the international search report:

31 October 2002

(48) Date of publication of this corrected version:

20 November 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/46584
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L23/02 C08L45/00 C08J5/18 D01D5/00 B32B27/32		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L C08J B32B D01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 777 055 A (DRIES THOMAS ET AL) 7 July 1998 (1998-07-07) cited in the application abstract column 1, line 10 - line 18 figures 1, 2 column 4, line 10 - line 49 column 5, line 6 - column 6, line 10 column 9, line 14 - line 48 examples; tables --- -/-	13-15, 17-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed ** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone ** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 July 2002		Date of mailing of the international search report 26/07/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patatlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2540, Tlx. 31 851 apo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Droghetti, A

Form PCT/ISA210 (second sheet) July 1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 01/46584

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 213 744 A (ROSSAERT BERNARD L L) 25 May 1993 (1993-05-25) cited in the application abstract column 1, line 46 -column 2, line 47 column 3, line 30 - line 36 column 4, line 25 - line 38 example 1; table 3 ----	13-15, 17-19
X	US 4 786 533 A (CRASS GUENTHER ET AL) 22 November 1988 (1988-11-22) abstract column 1, line 5 - line 15 column 2, line 4 -column 3, line 18 example 1 ----	13-15, 17-19
X	US 3 361 849 A (CRAMER THOMAS A ET AL) 2 January 1968 (1968-01-02) cited in the application abstract column 1, line 10 - line 16 column 1, line 67 -column 2, line 55 column 3, line 70 -column 4, line 8 column 4, line 43 - line 46 examples -----	13-15, 17-19

International Application No. PCT/US 01 /A6584

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 1-12,16,20-33

1. The subject-matter of claims 1-12,16,20-33 lacks clarity for the following reasons.

1.1. Present claims 1-12,16,20-33 relate to a polymer blend, films thereof and method for producing the film defined by reference to a desirable characteristics or properties of the blend components and of the film.

Expressions like "sufficiently high molecular weight", "suitable degree of crystallinity", "sufficient hydrocarbon resin", "drapable,conformable, deformable, sewable..." do not add any defined technical feature to the invention and does not limit the subject-matter which is claimed.

1.2. The claims also lack clarity (Article 6 PCT). An attempt is made to define the blend, the film thereof and the method by reference to a result to be achieved. This lack of clarity in the present case is such as to render a meaningful search over the whole of the claimed scope impossible.

1.3. Furthermore the use of vague and relative terms without any well-known and recognised meaning, for example "vinyl-like", "non-elastomeric", "substantially isotropic", "amorphous", "semicrystalline", "clear and non-hazy", referring to the blend, to its polyolefin components and to the film render the claims unclear (Art. 6 PCT).

1.4. The claims cover all blends and films having this characteristic or property, whereas the application provides support within the meaning of Article 6 PCT and/or disclosure within the meaning of Article 5 PCT for only a very limited number of such blends and films. In the present case, the claims so lack support, and the application so lacks disclosure, that a meaningful search over the whole of the claimed scope is impossible.

1.5. Consequently, the search has been carried out for those parts of the claims which appear to be clear, supported and disclosed, namely those parts relating to the the blend, film and fibers comprising a hydrocarbon resin in a defined amount according to claims 13-15 and ethylene or propylene copolymer as claimed in cl. 17-19.

2. An attempt is made to define the film and the method for producing it by reference to the parameters that the film should have.

2.1. Present claims 5,6,25-27 relate to a film and to a method for preparing the same defined by reference to the following parameters:

P1: deformation index
P2: orientation ratio

2.2. The use of these parameters in the present context is considered to

International Application No. PCT/US 01 /6584

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

lead to a lack of clarity within the meaning of Article 6 PCT. It is impossible to compare the parameter the applicant has chosen with what is set out in the prior art.

2.3. Neither in the claims nor in the description, clear standard methods and/or conditions for determining these parameters are provided (see page 12, lines 18-28; pages 23-24, lines 10-16 and 27-10). The parameters are not so common that a search of the prior art could just rely on them.

2.4. Furthermore even these parameters do not appear in any of the examples described in the present invention, so that it is in doubt that they play any role, and thus the search cannot even be meaningfully limited to the examples.

3. Because of the reasons above and the consequent lack of clarity, the initial phase of the search revealed a very large number of documents relevant to the issue of novelty. So many documents were retrieved that it is impossible to determine which parts of the claim(s) may be said to define subject-matter for which protection might legitimately be sought (Article 6 PCT). For these reasons, a meaningful search over the whole breadth of the claims is impossible. Consequently, the search has been restricted to claims 13-15, 17-19, relating to a blend, film or fiber comprising a determined amount of hydrocarbon resin according to claims 13-15 and an ethylene or propylene copolymers as claimed in cl. 17-19 and as illustrated in the examples on pages 21-39.

3.1. Thus an incomplete search has been carried out, which has been restricted to claims 13-15, 17-19 and to the examples (page 21-39).

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 01/46584
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)		
This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:		
1.	<input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:	
2.	<input checked="" type="checkbox"/> Claims Nos.: 1-12, 16, 20-33 because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically: see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210	
3.	<input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).	
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)		
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:		
1.	<input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.	
2.	<input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.	
3.	<input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:	
4.	<input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:	
Remark on Protest		
<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.		
<input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
 PCT/US 01/46584

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5777055	A	07-07-1998	DE 4335960 A1
			CA 2133937 A1
			DE 59408031 D1
			EP 0651011 A1
			ES 2132300 T3
			FI 944909 A
			JP 7179625 A
			ZA 9408195 A
US 5213744	A	25-05-1993	AT 108193 T
			AT 185365 T
			AU 602975 B2
			AU 1479788 A
			BR 8801877 A
			DE 3850518 D1
			DE 3850518 T2
			DE 3856366 D1
			DE 3856366 T2
			EP 0288227 A2
			EP 0544652 A2
			ES 2058268 T3
			ES 2136635 T3
			GR 3031485 T3
			IN 172624 A1
			JP 1026649 A
			KR 9603275 B1
			MX 167568 B
US 4786533	A	22-11-1988	DE 3535472 A1
			DE 3681391 D1
			EP 0217388 A2
			ZA 8607556 A
US 3361849	A	02-01-1968	BE 652323 A
			DE 1258600 B
			FR 1426160 A
			GB 1024718 A
			LU 46838 A1
			NL 6409951 A
			SE 320798 B

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ブーレン・アール・リー

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 オセイ・エイ・オウス

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 マーク・イー・ナピーララ

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 3 4 2 7

F ターム(参考) 4F100 AA21 AK03A AK04A AK04J AK07A AK08A AK08J AK09A AK09J AK25
AK70 AK80A AL01A AL05A AR00C BA02 BA03 BA07 BA10A BA10C
CB00B DG00A GB32 JA07A JA11A JD14B JK17A JK20B JN01A JN06B
YY00A
4J002 BA01X BB03W BB05W BB12W BB15W BB16W BB20W BC00X GK01