公告本

I274766

發明專利說明書

（填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：91135963 ※IPC 分類：C08J 5/18, C08G 63/688

※ 申請日期：91.12.12

壹、發明名稱

(中文) 易碎聚合薄膜及自彼製造之防偽標籤

(英文) BRITTLE POLYMERIC FILM & TAMPER-EVIDENT LABELS MADE THEREFROM

貳、發明人（共 6 人）

發明人 1 （如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁）

姓名：(中文) 威廉 艾拉斯達 麥當勞

(英文) WILLIAM ALASDAIR MACDONALD

住居所地址：(中文) 英國克里夫蘭郡古斯伯洛市法戴爾路 116 號

(英文) 116 FARNDALE DRIVE, GUISBOROUGH, CLEVELAND TS14 8JX, UNITED KINGDOM

國籍：(中文) 英國 (英文) UNITED KINGDOM

參、申請人（共 1 人）

申請人 1 （如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁）

姓名或名稱：(中文) 美商杜邦泰金軟片有限合夥公司

(英文) DUPONT TEIJIN FILMS U.S. LIMITED PARTNERSHIP

住居所或營業所地址：(中文) 美國德來懷州威明頓市第 141 及第 48 號大道巴利米爾廣場 27 棟

(英文) BUILDING 27, BARLEY MILL PLAZA, ROUTES 141& 48, WILMINGTON, DELAWARE 19805, U.S.A.

國　籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

代表人：(中文) 約翰 波迪 (英文) JOHN PURDY

發明人 2

姓名：(中文) 皮爾 喬治 歐斯伯 慕薩里

(英文) PIERRE GEORGES OSBORNE MOUSSALLI

住居所地址：(中文) 英國揚姆市史古戴爾路 9 號

(英文) 9 SCUGDALE CLOSE, YARM TS15 9UG, UNITED KINGDOM

國籍：(中文) 英國 (英文) UNITED KINGDOM

發明人 3

姓名：(中文) 克里斯多佛 查爾斯 奈勒

(英文) CHRISTOPHER CHARLES NAYLOR

住居所地址：(中文) 英國密朵斯伯洛郡馬頓市柳樹路 13 號

(英文) 13 THE WILLOWS, MARTON, MIDDLESBROUGH TS7 8BL, UNITED KINGDOM

國籍：(中文) 英國 (英文) UNITED KINGDOM

發明人 4

姓名：(中文) 肯尼斯 艾文

(英文) KENNETH EVANS

住居所地址：(中文) 英國克里夫蘭郡揚姆市雷戴爾路 2 號

(英文) 2 RYEDALE CLOSE, YARM, CLEVELAND TS15 9UN, UNITED KINGDOM

國籍：(中文) 英國 (英文) UNITED KINGDOM

說明書發明人續頁

發明人 5

姓名：(中文) 朱利安 彼得 亞太得

(英文) JULIAN PETER ATTARD

住居所地址：(中文) 英國北約克郡史多斯里市西摩區希爾頓路 24 號

(英文) 24 HILTON ROAD, SEAMER, STOKESLEY, NORTH YORKSHIRE TS9 5LU, UNITED KINGDOM

國籍：(中文) 英國 (英文) UNITED KINGDOM

發明人 6

姓名：(中文) 大衛 波伊斯

(英文) DAVID BOYCE

住居所地址：(中文) 英國克里夫蘭俊紅車市塞玻海邊區中國路 13 號

(英文) 13 THE CHINE, SALTBURN-BY -THE-SEA, REDCAR, CLEVELAND TS12 1QL, UNITED KINGDOM

國籍：(中文) 英國 (英文) UNITED KINGDOM

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：＿＿＿＿＿＿＿＿

☑ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號　順序註記】

1.英國；2001 年 12 月 12 日；0129728.2

2.

3.

☑ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號　順序註記】

1.英國；2001 年 12 月 12 日；0129728.2

2.

3.

4.

5.

6.

7.

8.

9.

10.

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號　順序註記】

1.

2.

3.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐國內微生物　【格式請依：寄存機構；日期；號碼　順序註記】

1.

2.

3.

☐國外微生物　【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼　順序註記】

1.

2.

3.

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

技術領域

本發明係關於一種易碎聚合薄膜，其可用做防仿冒或安全標籤(亦以"防偽"標籤為人所熟知)之薄膜。

調整組成與製程條件以製造出具有良好機械性能，如增加抗拉強度、彈性和耐撕裂性的薄膜是多數聚合薄膜製造上的一個目標。然而在某些應用上，則希望增加薄膜的潛在破壞性。

一種此類應用係與防仿冒、防竊、安全或"防偽"標籤有關。這類標籤應用的一個特殊領域是在消費商品(如CD、電腦軟體和醫藥品)、"上層壓(overlaminating)"薄膜及文件保護上的包裝。這類標籤必須是十分易碎的，因此若希望由被黏貼的物品上移除時，該標籤可以被撕毀。對零售商人和消費者的一個問題是物品包裝的遭擅改，在一些情況下，已包裝的物品被更換且再包裝。因此希望有一種標籤，可以顯示包裝內的物品並未被打開和/或更換。一種適當易碎的標籤可以在含有此標籤的標示或包裝已被變更時將其指出，此特徵可以避免證明標籤由真品保證的物品上被移除，並接著被重貼在偽品上；其亦避免為了要擅改文件或圖像而使保護膜由所保護的下方文件或圖像中被移除。

先前技術

製造具低耐撕裂性之易碎薄膜的上述期望在薄膜的製造中涉及低分子量聚酯的使用。然而，這類薄膜在膜形成

製程中是相當易毀的。

具有低耐撕裂性的醋酸酯薄膜已經被成功地製造出，但是其有吸水的傾向，且不耐如水的溶劑。

以吸水性和耐水性而言，聚酯薄膜是優於醋酸酯薄膜的。JP-A-1229042揭示一種易撕薄膜，其包含乙二醇、對苯二甲酸的共聚酯、含芳族二羧酸的金屬磺酸鹽基和脂族二羧酸或非對苯二甲酸之芳族二羧酸；該薄膜在至少一個方向具有300公克/毫米或更少的抗撕裂蔓延性。

US-4746556揭示一種防偽標籤，其包含表層、貼在表層上的易破裂層、在易破裂層表面上形成的第一剝落層、在易破裂層之部分主表面上形成的第二剝落層、覆蓋層和黏著層。表層可由易破裂層剝離且無法再黏上。

US-5042842揭示一種多層標籤(如那些用於避免或偵測竄改或仿冒者)，其具有一種有永久黏著劑塗佈於較低表面的底層。戳記或標記係置於頂層的底表面，而頂層則黏著到底層的上表面。頂層則以永久圖案化黏著劑黏到底層的上表面，底層之上表面和頂層之底表面的每一部分均無黏著劑。

WO-A-98/01291揭示一種多層防偽標籤，其包含第一和第二層的聚合薄膜(其中第一層的較低表面與第二層的上表面係在一分離的界面接觸)、可熱封層(其中可熱封層的較低表面係黏合至第一層的上表面)和黏著層(其中黏著層的上表面係黏合至第二層的下表面)。

發明內容

本發明的一個目的在提供一種薄膜，其是易碎的且保有習知PET薄膜之其他所希望的性質，如良好的斷面(整片薄膜是平坦且一致的)和加工性。特定言之，本發明的目的在提供一種薄膜，其具有低抗拉強度和/或低抗撕裂引發性，但是其並不會太容易毀壞以至於無法承受薄膜的製造和處理(纏繞等)。

本文所述之聚合薄膜的某些變數係以"機器方向"和"橫斷面方向"(其相當於膜製造設備的軸)來定義。機器方向係指沿著膜生產線行進的方向，且相當於膜的縱向面。橫斷面方向係垂直於膜製造時之行進方向的方向，相當於膜的橫向面。

因此本發明提供一種含共聚酯的聚合薄膜，該共聚酯具有酸組份和二醇組份，該酸組份包含二羧酸及含連接於芳族二羧酸之芳核上之磺酸酯基的磺基單體，其中該薄膜如本文所測量，具有在機器方向由約2 kgf/mm^{2}至約15 kgf/mm^2，在橫斷面方向則由約2.5 kgf/mm^{2}至約17 kgf/mm^{2}範圍之破壞的極限抗拉強度(UTD)。

實施方式

在一個較佳具體實施例中，以共聚酯的重量計，磺基單體係以在由約1至約10莫耳百分比範圍，較佳地在由約2至約10莫耳百分比範圍，且更加地在由約2至約6莫耳百分比範圍內的量存在。

磺基單體的磺酸酯基較佳地是一種磺酸鹽，尤其是第一族或第二族金屬，較佳地是鋰、鈉或鉀，更佳地是鈉的磺

酸鹽；銨鹽也可以使用。

磺基單體的芳族二羧酸可以選自任何適當的芳族二羧酸，例如對苯二甲酸、間苯二甲酸、隣苯二甲酸、2,5-、2,6-或2,7-萘二羧酸。然而，磺基單體的芳族二羧酸較佳地是間苯二甲酸；較佳的磺基單體是5-磺基鈉間苯二甲酸和4-磺基鈉間苯二甲酸。

在一個具體實施例中，相對於薄膜中聚合物的總重量，該薄膜包含至少約95%，更佳地是實質上100%重量比的該共聚酯。

聚合薄膜是一種自支承性薄膜，其表示一種在缺乏支撐基材時仍可獨立存在的自支承性結構。聚酯薄膜的厚度可在寬廣的範圍中變化，但是較佳地是在由1至350微米，更佳地是5至100微米，尤其是在12至75微米的範圍內。

任何適當的二羧酸或其較低烷基(直至6個碳原子)二酯均可作為本發明中的二羧酸組份，例如對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、2,5-、2,6-或2,7-萘二羧酸、丁二酸、庚二酸、己二酸、壬二酸、4,4'-二苯基二羧酸、六氫化對苯二甲酸或1,2-雙-對羧基苯氧基乙烷(可視需要含有單羧酸如三甲基乙酸)。可以使用一或多種二羧酸，但較佳地是使用一種二羧酸。二羧酸較佳地是芳族的，對苯二甲酸是較佳的芳族二羧酸。在一個具體實施例中，共聚酯的酸組份基本上是由該二羧酸和含有連接於芳族二羧酸之芳核上之磺酸酯基的該磺基單體所組成。

二醇組份可以包含一或多種二醇，但較佳地是僅包含一

種二醇。二醇組份較佳地係選自脂族或環脂族二醇，例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇和1,4-環己烷二甲醇。脂族二醇，尤其乙二醇是較佳的。

聚酯薄膜是定向，例如單軸定向的，但較佳地是經由在薄膜平面上引入兩互相垂直方向的雙軸定向，以獲致令人滿意之機械和物理性質的組合。薄膜的伸展通常是在由70至125℃範圍的溫度下進行，例如如GB-A-838708中所述者。薄膜的形成可用製造定向聚酯薄膜技藝中已知的任何方法，例如管式或平膜方法來完成。

在管式方法中，同步雙軸定向可用下列方式達成：擠出熱塑性塑膠聚合管，接者使其冷卻、再加熱，然後利用內氣壓使其膨脹以產生橫向定向，再以會產生縱向定向的速率使其收縮。

在較佳的平膜方法中，成膜聚酯係由縫型模頭擠出，然後在已冷卻的流延鼓中快速冷卻，以確保聚酯係冷卻到非晶狀態；接著在高於聚酯之玻璃轉移溫度的溫度下，在至少一個方向伸展擠出物以完成定向。接續的定向可由先在一個方向，然後在另一個互相垂直的方向伸展平的、冷卻的擠出物來完成。通常較佳地是先伸展縱向，亦即薄膜伸展機器的前進方向，然後再伸展橫向。擠出物的縱向伸展係方便地在一組旋轉輥上或在兩對夾輥間完成；橫向伸展則接著在定型設備中完成。伸展完成的程度係由成膜聚酯的本質決定，例如聚對苯二甲酸乙二酯通常是伸展到使定向膜在伸展的或每一個伸展方向的尺寸是其原始尺寸的2

至5倍，更佳地是2.5至4倍。若薄膜僅在一個方向定向則可以使用較大的牽引比(例如直至約8倍)。薄膜在機器方向和橫斷面方向並不需要有相等的伸展。

在高於成膜聚酯之玻璃轉移溫度但低於其熔融溫度的溫度，於尺寸限制下藉由熱固定使已伸展的薄膜尺寸安定化。熱固定步驟溫度的增加會增加薄膜的脆度。實際的熱固定溫度和時間將視薄膜的組成而變，但一般而言，熱固定溫度係介於約135°至250℃間，通常在由約190℃至約230℃的範圍，尤其是在由約200℃至約220℃的範圍間。

頃發現，為了製造既易碎又可加工的薄膜，熱固定應以下列方式進行：在第一加熱室中升高伸展薄膜的溫度至溫度T_1以使(T_M-T_1)在由約5至約30℃的範圍，較佳地在由約10至約20℃的範圍；接著在第二加熱室中升高伸展薄膜的溫度至溫度T_2以使(T_M-T_2)在由約0至約10℃的範圍；

其中T_M是聚合薄膜的最高融熔溫度；而

其中T_2大於T_1。

頃發現薄膜的易碎性主要是由薄膜在熱固定時所到達的最高溫度決定，因此較高的溫度產生較大的易碎性。然而，當薄膜到達其熔融溫度時，膜幅會開始熔融並變得不安定，例如膜幅會開始熔垂，尤其是在橫斷面方向。為了克服此問題，在第二加熱室之較高溫度的時間應減到最少。

薄膜之橫斷面方向在第一和第二加熱室的時間分別定義為t_1和t_2，使t_1對t_2的比是至少2:1，較佳地是至少5:1，更佳地至少8:1，且最好是至少15:1。在一個較佳具體實施

例中，t_1對t_2的比是小於65:1，較佳地小於50:1。在一個特別佳的具體實施例中，t_1對t_2的比是在約8:1至約50:1的範圍內。

在聚合薄膜的製造中，因為熱固定步驟通常是在固定的線速下進行，第一加熱室的長度L_1對第二加熱室的長度L_2的比是至少2:1，較佳地至少5:1，更佳地至少8:1，且最好是至少15:1。在一個較佳具體實施例中，L_1對L_2的比是小於65:1，較佳地小於50:1。在一個特別佳的具體實施例中，L_1對L_2的比是在約8:1至約50:1的範圍內。

因此較佳地第二加熱室的溫度上升應快速到達。在習知的熱固定裝置中，熱固定所需的溫度通常是以一種實質上漸進的方式到達。根據本發明，第二加熱室的溫度上升是以直線或實質上直線的方式達成。實際上，其係經由在第二加熱室中提供一種較大的加熱強度來達成。因此在一個較佳具體實施例中，第二加熱室是以紅外線輻射來加熱。第一加熱室的溫度上升可用實質上漸進的方式達成，例如第一加熱室可用一或多種習知的空氣對流式加熱器加熱。

當熱固定步驟已經如上所述者完成，則接著將薄膜冷卻。

冷卻的薄膜繼而進入製程的下一步驟，其係修整在烤箱中被定型夾夾住的薄膜邊緣。此修邊步驟在薄膜製造上是為人所熟知的；而在習知的製程中，其係在室溫下進行。然而，本發明之易碎薄膜的修邊由於在以裁邊刀切割時，薄膜有破裂或粉碎的傾向而存在特殊的問題。頃發現，在與裁邊刀接觸前立即將薄膜邊緣的溫度提高可克服此問

題。薄膜溫度的提升只需要在薄膜的邊緣，特別是在裁邊刀接觸薄膜的區域達成即可，而不需要在跨越膜幅的整個寬度進行。因此熱風鼓風機可以直接裝在裁邊刀前，以便局部加熱薄膜的邊緣到可以切割易碎薄膜而膜幅不會破裂的溫度。在一個較佳具體實施例中，係將在此點之薄膜的溫度升高到大約50至220℃，較佳地100至200℃。

本發明的又一目的是提供一種製造含共聚酯之聚合薄膜的方法，該共聚酯具有酸組份及二醇組份，該酸組份包含二羧酸及含有連接於芳族二羧酸之芳核上之磺酸酯基的磺基單體；該方法包含下列步驟：

(i) 熔融擠出該共聚酯的薄層；

(ii) 在至少一個方向伸展該擠出物；

(iii) 經由下列方法熱固定該薄膜：在第一加熱室中升高該伸展薄膜的溫度至溫度T_1以使(T_M-T_1)在由約5至約30℃的範圍，較佳地在由約10至約20℃的範圍，然後在第二加熱室中升高該薄膜的溫度至溫度T_2以使(T_M-T_2)在由約0至約10℃的範圍；

其中T_M是該聚合薄膜的最高熔融溫度；

其中T_2大於T_1；且

其中薄膜之橫斷面在第一和第二加熱室的時間分別定義為t_1和t_2，並使t_1對t_2的比是至少2:1，較佳地至少5:1，更佳地至少8:1，且最好是至少15:1。

本發明的再一目的是提供一種含共聚酯之聚合薄膜，該共聚酯具有酸組份及二醇組份，該酸組份包含二羧酸及含

有連接於芳族二羧酸之芳核上之磺酸酯基的磺基單體；其可由含下列步驟的方法製得：

(i) 熔融擠出該共聚酯的薄層；

(ii) 在至少一個方向伸展該擠出物；

(iii) 經由下列方法熱固定該薄膜：在第一加熱室中升高該伸展薄膜的溫度至溫度T_1以使(T_M-T_1)在由約5至約30℃，較佳地在由約10至約20℃的範圍內，然後在第二加熱室中升高該薄膜的溫度至溫度T_2以使(T_M-T_2)在由約0至約10℃的範圍內；

其中T_M是該聚合薄膜的最高熔融溫度；

其中T_2大於T_1；且

其中薄膜之橫斷面在第一和第二加熱室的時間分別定義為t_1和t_2，並使t_1對t_2的比是至少2：1，較佳地至少5:1，更佳地至少8:1，且最好是至少15:1。

聚合薄膜的易碎性主要是以抗拉強度來測量。測試步驟公佈於ASTM D882-88中，其提供極限抗拉強度(UTS)和斷裂伸長率(ETB)的值。然而為了評估易碎性，使用ASTM D882-88之步驟所獲得結果的說明因下列原因而有所修正。本文所述薄膜之固有易碎性表示當受到ASTM D882-88測試中的應力時，其展現與標準聚合薄膜不同的行為，尤其是在測試樣品無法承受更多應力的該點，薄膜有撕裂而非斷裂的傾向。習知用於測量UTS和ETB的設備係紀錄當測試樣品停止撕裂且實際上斷裂該點的應力和應變值，而非在撕裂開始時的應力和應變值。所以對於本文所述的薄

膜，D882-88測試步驟的習知功能和接續的數值分析提供一種假象地較低的UTS值和較高的ETB值。因此，經由測量薄膜開始破壞該點，亦即薄膜開始撕裂時的應力和應變來修正數值分析。這些應力和應變的值在本文中分別代表破壞之極限抗拉強度(UTD)和破壞伸長率(ETD)。這些數值係自ASTM D882-88測試之執行得到的應力/應變抗拉圖(或追蹤)，經由讀取撕裂開始該點之圖形x軸(應變；ETD)和y軸(應力；UTD)的值而得。

由本文所述之方法製得的聚合薄膜較佳地在機器方向展現在由約2 kgf/mm^{2}至約15 kgf/mm^2，較佳地由約6.5 kgf/mm^{2}至約8.0 kgf/mm^{2}範圍內的UTD。本文所述之聚合薄膜較佳地在橫斷面方向展現在由約2.5 kgf/mm^{2}至約17 kgf/mm^2，較佳地由約7.5 kgf/mm^{2}至約9.0 kgf/mm^{2}範圍內的UTD。

本文所述之聚合薄膜較佳地在機器方向展現在由約15%至約180%，較佳地由約80%至約140%範圍內的ETD。本文所述之聚合薄膜較佳地在橫斷面方向展現由約5%至約160%，較佳地由約80%至約140%範圍內的ETD。

根據ASTM D1004-66測量，聚合薄膜較佳地具有在機器方向由約1.0公斤至約3.0公斤，較佳地由約1.6至約2.4公斤；而在橫斷面方向由約1.3公斤至約2.8公斤，較佳地由約1.8公斤至約2.3公斤範圍內的撕裂起始值。

如本文所述測量，聚合薄膜較佳地具有在機器方向由約-1.5%至約3.0%範圍，較佳地在由約-0.5%至約1.0%範圍內；而在橫斷面方向由約0%至約5.0%範圍，較佳地在由約1.5%

至約3.0%範圍內之非限制的線性熱收縮(在190℃中5分鐘)。負的收縮值顯示膨脹大於收縮。

根據本發明之聚合薄膜可以方便地含有任何習知用於聚合薄膜製造的添加物。因此，如染料、顏料、填縫劑、潤滑劑、抗氧化劑、防阻塞劑、界面活性劑、滑爽助劑、光澤改進劑、前降解劑、防火劑、UV吸收劑、黏度改質劑和分散安定劑等試劑均可適當地加入。薄膜尤其可以包含一種粒狀填料，該填料可以例如是一種粒狀無機填料或一種不相容樹脂填料或二或多種填料的混合物。

“不相容的樹脂”表示一種樹脂，其在受到薄層擠出和製造時之最高溫度時並不熔融，或實質上並不與聚合物互溶。不相容樹脂的存在通常會產生一個空隙層，其表示該薄層包括含有至少一部分不連續、密閉孔洞的蜂巢構造。根據此藝中為人所熟知的習知應用，亦可加入分散劑以改善薄層聚合物中不相容樹脂填料的分散性。

粒狀無機填料包括習知的無機顏料和染料，且特別是金屬或金屬化的氧化物如礬土、矽石(特別是沉澱的或含矽藻的矽石和矽膠)和氧化鈦、煅燒瓷土和鹼金屬鹽類，如鈣和鋇的碳酸鹽及硫酸鹽。粒狀無機填料可以是有空隙或無空隙式的。有空隙的表示包括含有至少一部分不連續、密閉孔洞的蜂巢結構，硫酸鋇是一個會產生空隙之填料的實例。二氧化鈦可以是有空隙或無空隙式的，視所用二氧化鈦的特殊型態而定。適當的粒狀無機填料可以是勻相的，且基本上是由單一填料物質或化合物如二氧化鈦或硫

酸鋇單獨組成。另外至少一部分填料可以是不勻相的，主要的填料物質是與另外的改質組份一起使用。例如，主要的填料粒子可以用表面改質劑如一種顏料、肥皂、介面活性劑偶合劑或其他可增進或改變填料與薄膜聚合物之相容程度的改質劑處理。較佳的粒狀無機填料包括二氧化鈦、矽石或硫酸鋇、或其混合物。較佳的二氧化鈦粒子可以是銳鈦礦或金紅石晶體形式。

粒狀無機填料應該細碎地切割，尤其是用於需要有高不透明度或高白度的薄膜時。其體積分佈的中數粒徑(相當於所有粒子體積之50%的當量粒徑，由體積%對粒子直徑的累積分佈圖中讀出，通常以"D(v,0.5)"的值表示)較佳地是在由0.01至5微米，更佳地0.05至1.5微米，尤其是在0.15至1.2微米的範圍內。

無機填料粒子的大小分佈也是一個重要的參數，例如過多大粒子的存在會使薄膜產生難看的"斑點"，亦即在薄膜中單一填料粒子的存在可用肉眼看出。較佳地是不應有超過30微米之實際粒子大小的無機填料粒子存在，超過此大小的粒子可用此藝中已知的篩分方法移除。然而，篩分操作在除去所有大於所選擇大小的粒子方面並不總是可以完全成功的，因此，實際上無機填料粒子以數量計，99.9%的大小不應超過30微米，較佳地不應超過20微米，且更佳地不應超過15微米。以無機填料的體積計，較佳地至少90%，更佳地至少95%是在體積分佈中數粒徑±0.8微米，特別是±0.5微米的範圍內。

填料粒子的顆粒大小可用電子顯微鏡、庫爾特計數器、沉積分析和靜態或動態光散射來測量，以雷射光繞射為基礎的技術是較佳的。中數粒子大小可由畫出代表小於所選粒子大小之粒子體積百分比的累積分佈圖，並測量第50百分位數而得。填料粒子的體積分佈中數粒徑係在高剪力(例如Chemcoll)混合器中將填料分散在乙二醇後，使用梅爾文儀器粒度分佈分析儀(Malvern Instruments Mastersizer) MS 15粒子大小測定器適當地測量。

本發明的薄膜可以是光學乾淨、透明或不透明的。

在一個具體實施例中，本發明的薄膜是光學乾淨的，根據標準ASTM D 1003-61測量，其較佳地具有＜20%，較佳地＜17%，更佳地＜6%，更佳地＜3.5%且特別是＜2%的霧度(散射可見光的百分比)。通常，霧度可以在9%至20%，特別是12%至17%的範圍中。在此具體實施例中，填料係典型地僅以少量存在，以薄膜聚合物的重量計通常小於3%，較佳地小於2%，較佳地小於0.5%且較佳地小於0.2%。

在本發明的另一個具體實施例中，薄膜是不透明且具高度填料的，其較佳地顯示在由0.2至1.75，更佳地0.25至1.5，更佳地由0.35至1.25，且特別是0.45至1.00範圍的透射光學密度(TOD)。前述的範圍特別適用於60微米的薄層。該薄膜係方便地經由將有效量的失透劑混合物併入聚合物中使其變為不透明。如上文所述，適當的失透劑包括不相容樹脂填料、粒狀無機填料或二或多種此填料的混合物。以薄膜聚合物的重量計，在不透明薄膜中之填料的量較佳

地是在由1%至30%，更佳地3%至20%，特別是4%至15%，且尤其是5%至10%重量比的範圍內。

在本發明的一個具體實施例中，該薄膜包含光學增亮劑。光學增亮劑可以在聚合物或聚合物薄膜製造的任何步驟中加入。較佳地，光學增亮劑是加到二醇中，或者是隨後在聚酯薄膜形成前，亦即在擠出時經由注入加到聚酯中。相對於聚酯的重量，光學增亮劑以重量計較佳地是以由50至1500 ppm，更佳地100至1000 ppm，特別是200至600 ppm，且尤其是250至350 ppm範圍的量添加。適當的光學增亮劑包括那些以"Uvitex" MES、"Uvitex" OB、"Leucopur" EGM和"Eastobrite" OB-1等商品名在市面上販售者。

薄膜組合物的組份可以用習知的方式混合，例如在薄層聚合物生成處混合單體反應物、或以滾桶或乾混將組份與聚合物混合、或在擠出機中混料，繼而冷卻並通常粉碎成顆粒或碎片；母料配入技術也可以使用。

當聚酯薄膜的外在表面粗糙時，產生特別改良的美麗薄膜外觀，如本文所述測量，其較佳地顯示小於60%，較佳地在由5%至55%，特別是20%至50%，且尤其是35%至45%範圍的60°光澤值。

如本文所述測量，白色薄層的表面較佳地顯示在由80至120，更佳地85至110，特別是90至105，且尤其是95至100單位範圍內的白度值。

如本文所述測量，根據本發明之白色薄膜的表面較佳地具有下列L*、a*和b*的CIE實驗室顏色同等值。L*值係適

度地大於85，較佳地是在由90至100，更佳地93至99，特別是95至98的範圍。a*值較佳地是在由-2至3，更佳地-1至2，特別是0至1.5，且尤其是0.3至0.9的範圍。b*值較佳地是在由-10至0，更佳地-10至-3，特別是-9至-5，且尤其是-8至-7的範圍。顏色同等值可以藉由將適當的染料，如藍和/或紫紅色染料加入成膜聚合物中來修正。例如可以使用藍色染料，其較佳地係以相對於聚合物的重量，在由10至1000 ppm，更佳地30至500 ppm，特別是50至200 ppm，且尤其是100至150 ppm範圍的濃度使用。另一選擇或除此之外是使用紫紅色染料，其較佳地係以相對於聚合物的重量，在由2至200 ppm，更佳地4至100 ppm，特別是7至50 ppm，且尤其是10至15 ppm範圍的濃度使用。

本發明的薄膜也可以包含一種吸墨塗層，且視需要的在吸墨塗層和上述共聚酯薄膜間可以有一底層。吸墨塗層會改善油墨對薄膜的黏著性，並且增加可輕易塗到表面之油墨的範圍。吸墨塗層可以是熟諳此藝者所熟知的任何這類塗層，例如吸墨塗層可以包含一種丙烯酸組份和視需要添加的交連組份(例如三聚氰胺甲醛)。其他在此藝中為人所熟知的吸墨塗層包括纖維素衍生物，如羥基丙基纖維素或其他吸水性聚合物。適當的吸墨層及其用途描述於例如WO-A-97/37849、WO-A-96/26840和EP-A-0429179中，這些揭示均以引用的方式併入本文。適用於接收由習知的靜電複印技術，例如一種使用熱可熔有機顏料粉末的技術所形成之影像的吸收層係揭示於EP-A-0408197中，該揭示係以引

用的方式併入本文。

本發明的聚合薄膜也可以用此藝中為人所熟知的習知技術，如揭示於EP-A-0348062(以引用的方式併入本文)者將其金屬化。

因此該聚合薄膜能夠刊載資訊，如(但不限於)條碼、全習圖、可電磁讀取的設備和印刷物。

根據本發明的另一目的，其提供一種包含如本文所述之聚合薄膜的安全標籤，其視需要的尚包含一黏著層，其具有足夠的黏著強度以確保安全標籤黏著在被保護的物品上。黏著層可以包含任何熟諳此藝者所知的適當黏著劑，如聚胺甲酸酯系黏著劑。黏著層可以是例如感壓(自黏)或熱活化的。該標籤可視需要在黏著層和本文所述的聚合薄膜間包含一底層或塗層，以增進黏著層對薄膜的黏著。該標籤也可以在鄰近黏著層處包含另一薄層，其包含"剝離"離型薄膜用以幫忙將薄膜轉移到應用的點而無任何破壞。離型薄膜可以是熟諳此藝者所熟知的任何此類薄膜。

根據本發明的再一目的，其提供如本文所述之聚合薄膜的用途為防仿冒或安全標籤。

下列測試方法係用於測量聚合薄膜的某些性質：

(i) 霧度係根據ASTM D 1003使用Hazegard System XL-211測量。

(ii) 薄膜表面的60°光澤值係根據DIN 67530使用Dr Lange Reflectometer REFO 3(得自德國杜塞道夫Dr Bruno Lange公司)測量。

(iii) 薄膜的透射光學密度(TOD)係使用Macbeth Densitometer TR 927(得自英國Basingstoke之Dent and Woods Limited)在透射形式下測量。

(iv) 根據本發明之白色薄膜之外在表面的L*、a*和b*顏色同等值(CIE(1976))和白度值係以ASTM D313中所述的原理為基礎，使用Colorgard System 2000，Model/45(由太平洋科學所製)測量。

(v) 非限制之線性熱收縮係根據ASTM D1204的修正版測量，該修正的測試涉及測試樣品的無預調理及使用25毫米和300毫米長(取代100平方毫米)的測試樣品。

(vi) 撕裂引發性係根據ASTM D1004-6測量。

(vii) 破壞之極限抗拉強度(UTD)和破壞伸長率(ETD)係使用如本文所述修正之ASTM D882-88測試法測量。

本發明將以下列實例做進一步說明。應知道實例僅供說明的目的，而無意於限制本發明的範圍，細節的修正可在不脫離本發明的範圍下進行。

實例

實例1

令2150公斤對苯二甲酸與500公升乙二醇和680公升5-磺基鈉間苯二甲酸在1000 ppm醋酸鈉、250 ppm四異丙基鈦酸酯和100 ppm醋酸鈷的存在下反應，使在標準酯化反應下形成非常低分子量的共聚合物。在直接酯化的終點，加入250 ppm的磷酸安定劑，繼而300 ppm的三氧化銻聚縮合觸媒；在此步驟中亦加入23.5公斤之18.3%的瓷土漿體。進行標準

的批式聚縮合反應直到共聚合物的極限黏度約為0.68為止。

以X射線螢光的聚合物分析確認5-磺基鈉間苯二甲酸的含量為4莫耳百分比。最終聚合物中的瓷土量約為0.15%。聚合物的最高熔融溫度約為220℃。

將共聚酯加工成雙軸定向的薄膜。將共聚合物的乾燥小球經由縫型模頭擠出，並在冷卻的流延鼓中快速冷卻以產生非晶擠出物；接著以2步驟的方法，先在縱向，然後在橫向伸展非晶擠出物來完成定向。縱向的薄膜伸展係在慢的和快的旋轉輥間完成(慢輥的溫度約為67℃)，之後以紅外線輻射照射該薄膜至其玻璃轉移溫度以上。薄膜在定型烤箱的預熱室中加熱至約85℃，接著送至溫度約110℃之定型烤箱的伸展室以進行橫向伸展步驟。用於縱向伸展的程度約為原長度的3.3倍，而在橫向伸展的程度約為原長度的3.6倍。

經由使伸展後的薄膜通過定型烤箱之結晶段，在尺寸限制下將雙軸定向的薄膜熱固定，該定型烤箱包含三個連續互相連接的烤箱，該薄膜的溫度在其中被升高至205℃。前兩個烤箱的長度約為3.05公尺，而第三個烤箱約為3.40公尺。在第三個烤箱的終段(約40公分)係以紅外線輻射照射薄膜，此係經由跨越膜幅裝設三個中波長石英覆蓋的紅外線加熱器(得自Casso-Solar (Kingswinford, 英國)；C+型式；2.25至6.0微米的操作波長範圍；50瓦/平方英吋(7.75瓦/平方公分)的最大功率輸出)來達成。IR加熱器是在大約其

最大功率的10-15%、415至430℃的基本溫度下操作。為了使整個膜幅寬度的溫度升高均勻，且因而在整個膜寬獲致均勻的易碎性，在膜幅邊緣的兩個加熱器係在430℃的基本溫度下操作，而在膜幅中間的加熱器則是在415℃的基本溫度下操作。在製程中的此點，膜幅寬度大約為1110毫米，而線速約為9.8公尺/分鐘。熱固定烤箱的IR輻射段相當於本文所述的第二加熱室；熱固定烤箱的其餘部分則相當於本文所述之第一加熱室。

一旦熱固定操作完成，令薄膜在空氣中冷卻，然後送至製程中的下一步驟，修剪在烤箱中被定型夾夾住的薄膜邊緣。在與邊緣修剪刀接觸前讓薄膜的溫度立即上升，此可由直接在邊緣修剪刀之前設置熱風鼓風機，以局部加熱薄膜的邊緣到可切除易碎薄膜，而不破壞膜幅的溫度來完成。在一個較佳具體實施例中，在此點的薄膜溫度係升高到大約50至220℃，較佳地是100至200℃。

薄膜的最終厚度約為50微米。使用本文所述之試驗步驟分析薄膜，結果顯示於下表。每一個試驗均使用來自薄膜中間的樣品。

UTD(公斤/平方毫米)		ETD(%)		撕裂引發性(公斤)		收縮(%)*		霧度
MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	
6.53	8.01	86.1	106.3	1.61	1.85	-0.28	2.32	16.4

*190℃下5分鐘

圖示簡單說明

薄膜開始撕裂的該點極易由伸張的軌跡來確認，而一種確認此點的方法係參考圖1和圖2(其分別代表標準聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜和根據本發明之易碎薄膜的伸張軌跡)說明如下。參考圖示，當施力於測試樣品時，應力快速升高到樣品不再具彈性的一點(降伏點)，即圖示的點(a)。當繼續施力於樣品，應力/應變曲線降低到伸長正常開始的一點(圖1中的點(b)、圖2中的點(f))。對圖1的標準PET樣品而言，伸長一直發生直至樣品達到其斷點(圖1中的點(c))為止，當測試結束，UTS(極限抗拉強度；點(d))和ETB(斷裂伸長率；點(e))的值係根據ASTM D882-88計算。對本發明的易碎薄膜(圖2)而言，薄膜在點(f)(標準PET薄膜開始伸長的點)開始撕裂。當繼續施力於樣品，應力/應變曲線快速地降低至零應力。在圖2中，點(g)和點(h)分別代表UTD(破壞之極限抗拉強度)和ETD(破壞伸長率)。

肆、中文發明摘要

一種含共聚酯之聚合薄膜的製造方法，該共聚酯具有酸組份及二醇組份，該酸組份包含二羧酸及含有連接於芳族二羧酸之芳核上之磺酸酯基的磺基單體；該方法包含下列步驟：

(i) 熔融擠出該共聚酯的薄層；

(ii) 在至少一個方向伸展該擠出物；

(iii) 經由下列方法熱固定該薄膜：在第一加熱室中升高該伸展薄膜的溫度至溫度 T_1 以使 (T_M-T_1) 在由5至30℃的範圍；然後在第二加熱室中升高該薄膜的溫度至溫度 T_2 以使 (T_M-T_2) 在由0至10℃的範圍；

伍、英文發明摘要

A process for the production of a polymeric film comprising a copolyester having an acid component and a diol component, said acid component comprising a dicarboxylic acid and a sulfomonomer containing a sulfonate group attached to the aromatic nucleus of an aromatic dicarboxylic acid, said process comprising the steps of:

(i) melt-extruding a layer of said copolyester;

(ii) stretching the extrudate in at least one direction;

(iii) heat-setting the film by raising the temperature of the stretched film to a temperature T_1 in a first heating zone such that (T_M-T_1) is in the range of from 5 to 30°C, and then raising the temperature of the film to a temperature T_2 in a second heating zone such that (T_M-T_2) is in the range of from 0 to 10°C,

肆、中文發明摘要

其中T_M是該聚合薄膜的最高熔融溫度；

其中T_2大於T_1；且

其中薄膜之橫斷面在第一和第二加熱室的時間分別定義為t_1和t_2，並使t_1對t_2的比是至少2：1；因此可得到一種聚合薄膜，其具有在機器方向由2至15 kgf/mm^2，而在橫斷面方向由2.5至17 kgf/mm^{2}範圍內之破壞的極限抗拉強度。

伍、英文發明摘要

wherein T_M is the peak melting temperature of the polymeric film;

wherein T_2 is greater than T_1; and

wherein the times which a transverse section of the film spends in the first and second heating zones are defined by t_1 and t_2, respectively, such that the ratio of t_1 to t_2 is at least 2:1; and a polymeric film obtainable thereby having an ultimate tensile strength at destruction in the range of 2 to 15 kgf/mm^2 in the machine direction and 2.5 to 17 kgf/mm^2 in the transverse direction.

拾、申請專利範圍

1. 一種製造含共聚酯之聚合薄膜的方法，該共聚酯具有酸組份及二醇組份，該酸組份包含二羧酸及含有連接於芳族二羧酸之芳核上之磺酸酯基的磺基單體；該方法包含下列步驟：

(i) 熔融擠出該共聚酯的薄層；

(ii) 在至少一個方向伸展該擠出物；

(iii) 經由下列方法熱固定該薄膜：在第一加熱室中升高該伸展薄膜的溫度至溫度T_1以使(T_M-T_1)在由5至30℃的範圍，然後在第二加熱室中升高該薄膜的溫度至溫度T_2以使(T_M-T_2)在由0至10℃的範圍；

其中T_M是該聚合薄膜的最高熔融溫度；

其中T_2大於T_1；且

其中薄膜之橫斷面在第一和第二加熱室的時間分別定義為t_1和t_2，並使t_1對t_2的比是至少2：1。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中t_1對t_2的比是小於65:1。

3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中t_1對t_2的比是在8:1至50:1的範圍中。

4. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中在第二加熱室的溫度上升係以線性或實質上線性的方式達成。

5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中在第一加熱室的溫度上升係以實質上漸進的方式達成。

6. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中第一加熱室是

以空氣對流加熱，而第二加熱室是以紅外線輻射加熱。

7. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其尚包含在熱固定步驟後：提高薄膜溫度至高溫，然後移除薄膜的兩邊緣部份的步驟；該高溫是可切除易碎薄膜而不破壞膜幅的溫度。

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該高溫是在由100至200℃的範圍內。

9. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該二醇是一種脂族二醇。

10. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該二醇是乙二醇。

11. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該二羧酸是一種芳族二羧酸。

12. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該二羧酸是對苯二甲酸。

13. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該磺基單體的量以共聚酯的重量計為2至10莫耳百分比。

14. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該磺基單體的量以共聚酯的重量計為2至6莫耳百分比。

15. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該磺酸酯基是一種磺酸鹽。

16. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該磺酸酯基是一種第一族或第二族金屬的磺酸鹽。

17. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該磺基單體的

芳族二羧酸是間苯二甲酸。

18.如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該磺基單體是5-磺基鈉間苯二甲酸或4-磺基鈉間苯二甲酸。

19.如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該薄膜如本文所測量，具有在機器方向由2 kgf/mm^{2}至15 kgf/mm^2，且在橫斷面方向由2.5 kgf/mm^{2}至17 kgf/mm^{2}範圍之破壞的極限抗拉強度(UTD)。

20.如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該薄膜如本文所測量，具有在機器方向由1.0公斤至3.0公斤，且在橫斷面方向由1.3公斤至2.8公斤範圍之撕裂引發值。

21.一種含共聚酯的聚合薄膜，該共聚酯具有酸組份及二醇組份，該酸組份包含二羧酸及含有連接於芳族二羧酸之芳核上之磺酸酯基的磺基單體；其中該薄膜如本文所測量，具有在機器方向由2 kgf/mm^{2}至15 kgf/mm^2，且在橫斷面方向由2.5 kgf/mm^{2}至17 kgf/mm^{2}範圍之破壞的極限抗拉強度(UTD)。

22.一種含共聚酯的聚合薄膜，該共聚酯具有酸組份及二醇組份，該酸組份包含二羧酸及含有連接於芳族二羧酸之芳核上之磺酸酯基的磺基單體；其可由包含下列步驟的方法製得：

(i) 熔融擠出該共聚酯的薄層；

(ii) 在至少一個方向伸展該擠出物；

(iii) 經由下列方法熱固定該薄膜：在第一加熱室中升高該伸展薄膜的溫度至溫度T_I以使(T_M-T_I)在由5至30

℃的範圍，然後在第二加熱室中升高該薄膜的溫度至溫度T_2以使(T_M-T_2)在由0至10℃的範圍；

其中T_M是該聚合薄膜的最高熔融溫度；

其中T_2大於T_1；且

其中薄膜之橫斷面在第一和第二加熱室的時間分別定義為t_1和t_2，並使t_1對t_2的比是至少2：1。

23.如申請專利範圍第22項之薄膜，其中該方法係如申請專利範圍第1或2項所定義者。

24.如申請專利範圍第22或23項之薄膜，其中該薄膜如本文所測量，具有在機器方向由約2 kgf/mm^{2}至約15 kgf/mm^2，且在橫斷面方向由約2.5 kgf/mm^{2}至約17 kgf/mm^{2}範圍之破壞的極限抗拉強度(UTD)。

25.如申請專利範圍第21至23項任一項之聚合薄膜，其中該共聚酯係如申請專利範圍第9至18項任一項所定義者。

26.如申請專利範圍第21至23項任一項之聚合薄膜，其如本文所測量，具有在機器方向由1.0公斤至3.0公斤，且在橫斷面方向由1.3公斤至2.8公斤範圍之撕裂引發值。

27.一種安全標籤，其包含如申請專利範圍第21至23項任一項所陳述的聚合薄膜，且尚包含黏著層。

28.一種根據申請專利範圍第21至23項任一項之聚合薄膜作為防仿冒或安全標籤之用途。

拾壹、圖式

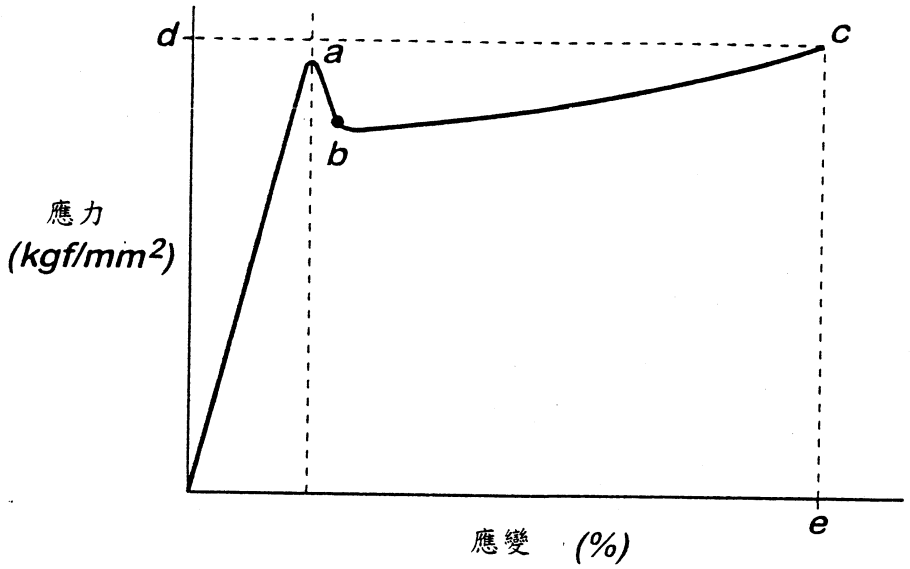


圖 1

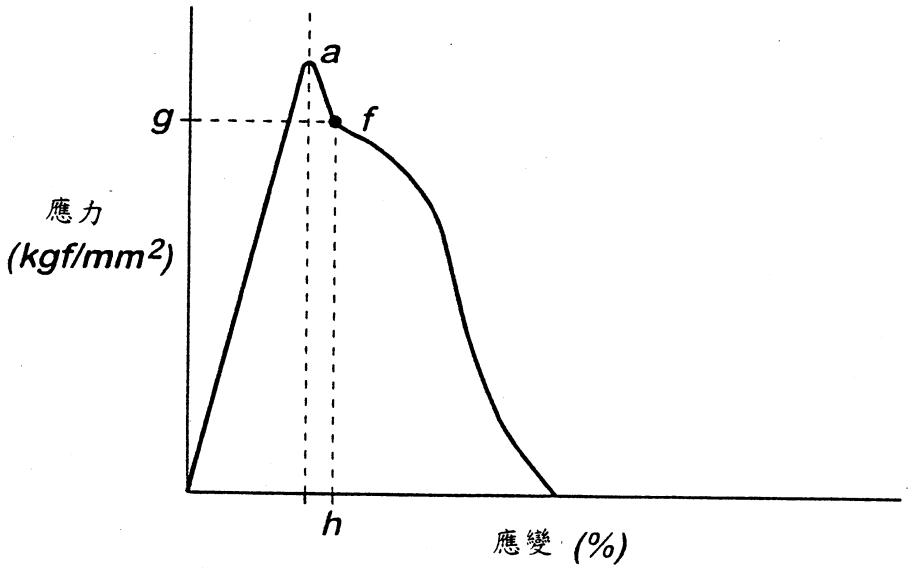


圖 2

陸、(一)、本案指定代表圖為：第 2 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：