

公告本

申請日期	88.12.16
案 號	88122152
類 別	B29C15/16, B32027/32

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 584593

一、發明 名稱	中 文	雙軸定向熱收縮性聚烯烴多層膜之製法 及由其所獲得之膜
	英 文	PROCESS FOR MANUFACTURING A BI-AXIALLY ORIENTED, HEAT-SHRINKABLE, POLYOLEFIN MULTI-LAYER FILM AND FILM OBTAINED THEREBY
二、發明 創作人	姓 名	羅貝特佛爾魯尼 Roberto Forloni
	國 籍	美國
	住、居所	義大利米蘭20014巴貝透拉狄尼菲安歐蒙特尼 伐路30號
三、申請人	姓 名 (名稱)	柯萊奧維克股份有限公司 Cryovac, Inc.
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國南卡羅萊納州 29334登肯羅傑斯橋路100號 A棟郵政信箱464號
	代 表 人 姓 名	約翰J.華沙頓尼克 John J. Wasatonic

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

歐洲

1998年12月18日 98124109.2

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明是關於雙軸定向熱收縮性聚烯烴多層膜之製法及其所獲得之薄膜。

更特定言之，本發明係關於製造雙軸定向熱收縮性聚烯烴多層膜之方法，該薄膜包括第一層(A)(包含乙烯- α -烯烴共聚物)和第二層(B)(外層)(包含乙烯或丙烯均聚物或共聚物)，該方法包括經由平模頭熔融擠製薄膜聚合物，且將所獲得塑製膠片同時在縱向和橫向進行定向。

雙軸定向熱收縮性多層膜是已經藉由在兩個垂直的方向(典型為縱向或機械方向(MD)和橫向或橫截面方向)，在高於製成薄膜層之樹脂的玻璃轉移溫度(Tg)，且低於薄膜層之至少一聚合物的最高熔點之溫度下，亦即在樹脂或至少某些樹脂並不呈熔融狀態的溫度下進行拉伸而加以定向。

雙軸定向熱收縮性膜是藉由將聚合物從熔融擠製迅速驟冷以防止或延緩聚合物結晶化的厚膠片，然後藉由在如上所示溫度條件下進行拉伸而加以定向，其中薄膜發生分子定向且不會撕裂薄膜。隨後在接近定向溫度的溫度下加熱時，經定向熱收縮性膜將會具有收縮的傾向，尋求回復其本來的尺寸狀態。

包含第一層(A)(包含乙烯- α -烯烴共聚物)和第二層(B)(外層)(包含乙烯或丙烯均聚物或共聚物)之經雙軸定向熱收縮性聚烯烴多層膜是已知的。

五、發明說明(2)

關於美國專利第 US-A-4,532,189 號之一實施例，係敘述一種多層雙軸定向熱收縮性薄膜具有一核心層 (core layer) (係包含低或中等密度之乙烯- α -烯烴共聚物) 和兩個外層 (較佳為包含丙烯-乙烯共聚物)。

美國專利第 US-A-4,551,380 號揭述一種多層雙軸定向且交聯化之熱收縮性薄膜具有一包含乙烯- α -烯烴共聚物的核心層及兩個包含不同乙烯共聚物之摻合物的外層。

在如上所引用之專利中，雙軸定向熱收縮性薄膜是藉由將聚合物經由圓形模頭擠製以獲得一種所謂的「膠帶 (tape)」之管狀厚膜，係藉由水浴或串級立即且迅速加以驟冷，在適當選擇之定向溫度下再加熱 (具有或不具有預先照射)，同時在此溫度下，藉由所謂的「截留氣泡 ("trapped bubble")」技術加以延伸，此係使用內部氣體壓力將膠帶之直徑擴展以形成大「氣泡」，且將擴展之管以比擠製速率快之速率前進，以分別獲得橫向和機械方向之定向。然後將薄膜冷卻且在冷卻狀態加以捲取以保持熱收縮性。

世界專利第 WO-A-95/13,187 號揭述另一種製造雙軸定向熱收縮性多層膜的方法，係包括揭述於上述專利之該等方法，係具有至少一包含乙烯- α -烯烴共聚物且在 DSC 顯示一個以上的熔點之層。該製法係提供將聚合物經由平模頭擠製出呈膠片之形態，並在驟冷步驟和選擇性的照射步驟後，將膠片加熱至定向溫度，且首先藉由將膠

五、發明說明(3)

片在至少兩系列之拉輥 (pull rolls) (其中第二組是以比第一組較高速率運轉) 上運轉而將其縱向進行拉伸，然後在橫向藉由兩組在兩個軌道上之連續式鏈之夾鉗抓住膠片，隨著彼等移動而移開變寬。

藉由後述方法所獲得的薄膜是與藉由截留氣泡技術所獲得之該等在厚度變異方面具有區別，其總是低於10%且在平面性是顯著地更可加以控制。在定向製程中可採用較高的拉伸比，例如在專利第WO-A-95/13187M7號所報導者，MD拉伸比高至9:5:1且TD拉伸比高至8.5:1，相對於所敘述之藉由截留氣泡技術所製得之比較用薄膜，其MD和TD拉伸比最高為5:1。然而所獲得薄膜之%自由收縮率通常是可與藉由截留氣泡技術所獲得之薄膜相比較或較低，因此顯示出其拉伸「效率」降低。此外，藉此所獲得薄膜之自由收縮率在兩個方向(MD和TD)之均衡性是比藉由截留氣泡技術所獲得之薄膜少很多。

在縱向和橫向連續式移動的平膠片之同步延伸是多年來在文獻中已知的技術。美國專利第US-A-2,923,966號(發表於1960年代)敘述一種用於進行此同步平拉伸的設備。所申請專利的設備是包含兩個環帶運輸機(endless conveyors)，安置於網狀物(web)之兩側且沿著岔開路線佈置，該運輸機是由許多裝置樞軸末端交替連接，以提供一種長柄鉗結構(lazy-tongue structure)且進行一系列間隔夾以緊握網狀物邊緣。

使用無端迴路線性馬達系統用於連續式移動平膠片之

五、發明說明(4)

同步拉伸後來是已經敘述於譬如美國專利第 US-A-3,890,421 號，且其特別是針對改善控制同步的難題是已經揭述於美國專利第 US,A-4,825,111 號、美國專利第 US-A-4,853,602 號和美國專利第 US-A-5,051,225 號。

然而此等是用於製造熱安定性(通常為單層薄膜)，特別是雙軸定向聚對苯二甲酸乙二酯(BO-PET)和雙軸定向聚醯胺(BO-PA)。

此等設備並未用於或試驗製造收縮性多層膜。

現在已經發現其可獲得一種雙軸定向熱收縮性聚烯烴多層膜之製法，其係包含第一層(A)(包含乙烯- α -烯烴共聚物)和第二層(B)(外層)(包含乙烯或丙烯均聚物或共聚物)，係藉由同步拉幅機框架在兩方向同時進行拉伸步驟，且藉此所獲得薄膜不僅具有厚度變異少於10%和非常優良的平面性，而且也具有更均衡的收縮性質。其也發現將一種經由平模頭擠製所獲得之塑製膠片其係包含第一層(A)(包含乙烯- α -烯烴共聚物)和第二層(B)(外層)(包含乙烯或丙烯均聚物或共聚物)遞送到同步製幅機定向時，可獲得提高拉伸效率(根據在一方向之%自由收縮和在該方向之拉伸比之間的比率所評估)，若與在相同條件下之順序拉伸(sequential stretching)相比較。

較高的拉伸效率，配合藉由使用較高的拉伸比之拉幅機定向所賦予的可能性，致使其可製得具有非常高自由收縮率的薄膜。在包裝相對剛性產品時，其不會被收縮

五、發明說明(5)

薄膜所產生的力量所扭歪，其通常需要提供一種具有儘可能高自由收縮率之熱收縮性包裝薄膜，以提供在產品上儘可能最密實的包裝，和/或提供在低溫下吾所欲得之收縮率。根據本發明所獲得之聚烯烴薄膜具有高自由收縮率，藉此可改善在具有較低自由收縮率的薄膜之產品外觀。

因此，本發明之第一目的是一種雙軸定向熱收縮性聚烯烴薄膜(其係包含第一層(A)(係包含乙烯- α -烯烴)和第二層(B)(外層)(係包含乙烯或丙烯均聚物或共聚物))之製法，其係包含將薄膜樹脂經由平模頭加以擠製出，且將所獲得之塑製膠片同時在兩個垂直的方向進行雙軸定向。

本發明之第二目的是一種雙軸定向熱收縮性聚烯烴薄膜(其係包含第一層(A)(係包含乙烯- α -烯烴)和第二層(B)(外層)(係包含乙烯或丙烯均聚物或共聚物))，其係藉由包含將薄膜樹脂經由平模頭加以擠製出，且將所獲得之塑製膠片同時在兩個垂直的方向進行雙軸定向之製法所獲得。

本發明之第三目的是在食品或非食品之包裝時，使用一種雙軸定向熱收縮性聚烯烴薄膜(其係包含第一層(A)(係包含乙烯- α -烯烴)和第二層(B)(外層)(係包含乙烯或丙烯均聚物或共聚物))，其係藉由包含將薄膜樹脂經由平模頭加以擠製出，且將所獲得之塑製膠片同時在兩個垂直的方向進行雙軸定向之製法所獲得。

五、發明說明(6)

定義

關於使用於此之術語「薄膜(film)」是泛用意義，其包括塑膠網狀物，不論其為薄膜或膠片(sheet)。典型言之，使用於本發明之薄膜具有厚度為150微米或更少，被等較佳為具有厚度為100微米或更少，更佳為具有厚度為75微米或更少，仍更佳為具有厚度為50微米或更少，且特佳為具有厚度為30微米或更少。

關於使用於此之術語「內層(inner layer)」和「內部層(internal layer)」是指具有主要表面(principal surface)兩者是直接黏著到另一薄膜層之任何一層。

關於使用於此之術語「外層(outer layer)」是指僅具有一主要表面(principal surface)是直接黏著到另一薄膜層之任何一層。

關於使用於此之術語「內部層(inside layer)」是指相對於多層膜之其他層而言，最接近產品之薄膜外層。

關於使用於此之術語「外部層(outside layer)」是指相對於多層膜之其他層而言，用於包裝產品之多層膜的薄膜外層，其距離產品最遠。

關於使用於此之術語「密封層(seal layer)」、「密封層(sealing layer)」、「熱密封層(heat seal layer)」和「密封材料層(sealant layer)」是指一種涉及薄膜對其本身、對同一或另一薄膜之另一層、和/或另一不是薄膜的物品之密封的外層。關於僅具有翹型密封(fin-type seals)之包裝(與搭接型密封(lay-type seals)完

五、發明說明 (7)

全不同)，術語「密封材料層 (ealant layer)」通常是指包裝之內部層 (inside layer)。

關於使用於此之術語「核心 (core)」、和術語「核心層 (core layer)」是指任何一種內部層 (internal layer)，其較佳為具有除了作為黏著劑或相容劑用於將兩層彼此黏著以外的功能。

關於使用於此之術語「繫層 (tie layer)」是指具有主要目的是將兩層彼此黏著之任何內部層。使用於結合層之聚合物包括 (但是並不受限於此) 乙烯-不飽和酸共聚物、乙烯-不飽和酯共聚物、酞接枝塑聚烯烴及其混合物。

使用於此之術語「厚度變異」是指藉由量測薄膜之最大和最小厚度、計算平均厚度值且施用此等數目到下式所獲得之百分率值：

$$\text{厚度變異}(\%) = \frac{\text{薄膜厚度(最大)} - \text{薄膜厚度(最小)}}{\text{薄膜厚度(平均)}} \times 100$$

最大和最小厚度之測定是藉由沿著薄膜試樣之整個橫向在規整的距離取得全部 10 個厚度測定，分別記錄最高和最低厚度值作為最大和最小厚度值，同時平均值是將相同的 10 個厚度測定值總和除以 10 之結果。然後使用上式計算厚度變異 (以百分率值表示)。厚度變異 0% 是表示一薄膜在厚度並無可測得的差異。厚度變異超過 20% 在工業上是不能接受的，然而厚度變異低於 10% 是良好

五、發明說明(8)

的數值。

關於使用於此之術語「機械方向(machine direction)」(在此簡稱為"MD")是指「沿著薄膜之長度」的方向，亦即，當薄膜在擠製和／或塗覆時所形成之薄膜的方向。

關於使用於此之術語「橫向(transverse direction)」(在此簡稱為"TD")是指垂直於機械或縱軸向，橫過薄膜的方向。

關於使用於此之術語「定向比(orientation)」和「拉伸比(stretching ratio)」是指塑膠薄膜材料在彼此垂直的兩個方向(亦即，機械方向和橫向)所擴展之程度的乘積。

關於使用於此之術語「熱收縮性(heat-shrinkable)」、「熱收縮(heat-shrink)」及其類似術語是指薄膜在加熱時收縮，亦即當薄膜在未受限制的狀態被加熱時收縮(例如薄膜之尺寸減少)之傾向。關於使用於此涉及薄膜之該術語具有總自由收縮率(亦即，在機械方向之自由收縮率加上橫向之自由收縮率)(係藉由ASTM D 2732所測得)在120℃為至少30%，更佳為至少40%，仍更佳為至少50%，且甚至更佳為至少60%。

關於使用於此之術語「單體」是指一種相對簡單的化合物，通常含有碳且具有低分子壘，其可藉由與本身或與其他類似分子或化合物反應形成聚合物。

關於使用於此之術語「共單體」是指一種在共聚合反應中與至少一種不同的單體進行共聚合之單體，其結果

五、發明說明 (9)

導致一種共聚物。

關於使用於此之術語「聚合物」是指聚合反應之產品，且係包括均聚物和共聚物在內。

關於使用於此之術語「均聚物」是指獲自單一單體之聚合的聚合物，亦即，一種主要由單元體型（亦即重複單元所組成的聚合物）。

關於使用於此之術語「共聚物」是指藉由至少兩種不同單體之聚合反應所形成的聚合物。例如，術語「共聚物」係包括乙烯與 α -烯烴（例如1-己烯）之共聚合反應產物。然而，術語「共聚物」也包括例如一種含有乙烯、丙烯、1-己烯和1-辛烯之混合物的共聚合。術語「共聚物」也包括共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物。

關於使用於此之名詞採用“-”涉及一種共聚物（譬如「一種乙烯- α -烯烴」）之化學身份（chemical identity）係認明將被共聚合以製得共聚物之共單體。

關於使用於此之術語「非均質聚合物（heterogeneous polymer）」是指聚合反應產物具有較寬幅之分子量和較寬幅之組成物分佈，亦即例如典型的使用傳統威格勒-納他（Ziegler-Natta）觸媒所製得之聚合物。非均質聚合物是適用於本發明所使用之各種不同的層。雖然具有少數例外（例如使用威格勒-納他觸媒，製自Mitsui Petrochemical Corporation之TAFMER™線性均質乙烯- α -烯烴共聚物），典型的非均質聚合物含有較寬幅之鏈段長度和共單體百分率。

五、發明說明 (10)

關於使用於此之術語「均質聚合物」是指聚合反應產物具有較狹幅分子量分佈和較狹幅組成物分佈。均質聚合物是在結構上與非均質聚合物不同，均質聚合物顯示在一鏈段中具有較均勻序列之共單體，在所有的鏈段中具有鏡(mirroring)之序列分佈，及所有的鏈段之長度類似，亦即狹幅分子量分佈。此外，典型的均質聚合物是使用金屬雙環戊二烯(metallocene)，或其他單部位型(single-site type)觸媒，而不是使用威格勒-納他觸媒所製得。

更特定言之，均質乙烯- α -烯烴共聚物可藉由一種或多種熟諳此藝者已知的方法加以定性分析，例如分子量分佈(M_w/M_n)、組成物分佈寬幅指數(CDBI)、及狹幅熔點範圍和單一熔點行為。分子量分佈(也稱為多分散度(polydispersity))是可藉由凝膠透層析術來測定。適用於本發明之均質乙烯- α -烯烴共聚物通常具有 M_w/M_n 為少於2.7，較佳為從約1.9至約2.5，更佳為從約1.9至約2.3。此等均質乙烯- α -烯烴共聚物之組成物分佈寬幅指數(CDBI)通常將為約70%。CDBI是定義為共聚物分子具有共單體含量為在中等總莫耳共單體含量之50%之內(亦即，正負50%)之共聚物分子的重量百分率。線型聚乙烯(其不含共單體)之CDBI是定義為100%。組成物分佈寬幅指數(CDBI)是經由溫度上升溶析分級法(Temperature Rising Elution Fractionation)(TREF)所測得。CDBI測定可清楚地區別使用於本發明之均質共

五、發明說明 (11)

聚物 (藉由 CDBI 值通常為約 70% 所評定為狹幅組成物分佈) 與商品級 VLDPEs (其通常具有藉由 CDBI 值通常為少於 55% 所評定為寬幅組成物分佈)。共聚物之 CDBI 是容易地從獲自此藝習知的技術 (例如上述 Wild 等人 J. Poly. Sci. Poly. Phys. Ed., Vol. 20, P441 (1982) 之溫度上升溶析分級法) 之數據計算得。均質乙烯- α -烯烴共聚物較佳為具有 CDBI 大於約 70%，亦即 CDBI 為從約 70% 至約 99%。通常在本發明多層膜中之均質乙烯- α -烯烴共聚物若與「非均質共聚物」(亦即具有 CDBI 為少於 55% 之聚合物) 相比較，其也會顯示較狹幅之熔點範圍。均質乙烯- α -烯烴共聚物較佳為顯示實質的單一熔點 (essentially singular melting point) 特性，具有波峰熔點 (T_m) (藉由微分掃描卡計 (Differential Scanning Calorimetry (DSC) 所測得) 為從約 60°C 至約 110°C。均質乙烯- α -烯烴共聚物較佳為具有 DSC 波峰熔點 T_m 為從約 80°C 至約 105°C。關於使用於此之術語「實質的單一熔點」是指至少約 80 重量% 之材料相對應於單一 T_m 波峰在溫度範圍為從約 60°C 至約 110°C，且基本上並無實質的材料組份具有波峰熔點超過約 115°C (藉由 DSC 分析所測得)。所報導之熔化資料是第二次熔化數據，亦即試樣是 10°C / 分鐘之設定速率加熱至低於其臨界範圍的溫度。然後以 10°C / 分鐘之設定速率再加熱 (第二次熔化)。具有較高的熔化波峰是不利於薄膜性質 (例如霧度)，且可提供適當且意義地降低最終薄膜之密封起始溫度的機

五、發明說明 (12)

會。

通常均質乙烯- α -烯烴共聚物是可藉由乙烯與任何一種或多種 α -烯烴的共聚合來製得。 α -烯烴較佳為 C_3-C_{20} α 單烯烴，更佳為 C_4-C_{12} α -單烯烴，仍為 C_4-C_8 α -單烯烴。仍更佳的 α -烯烴係包含至少一組份係分別選自由丁烯-1、己烯-1和辛烯-1(亦即1-丁烯、1-己烯和1-辛烯)所組成者。最佳的 α -烯烴係包含辛烯-1，和/或一種己烯-1與丁烯-1之摻合物。

製備和使用均質聚合物的方法是揭述於美國專利第5,206,075號、美國專利第5,241,031號和PCT國際專利申請案第W093/03093號，其中之全部內容在此併於本文以供參考。關於均質乙烯- α -烯烴共聚物之製法和用途之進一步詳細細節是揭述於國際專利申請案第W0-A-90/03414號和國際專利申請案第W0-A-93/03093號。

均質乙烯- α -烯烴共聚物之其他資料是揭述於頒予Lai等人之美國專利第5,272,236號和頒予Lai等人之美國專利第5,278,272號。

關於使用於此之術語「聚烯烴」是指任何經聚合之烯烴，其可為線型、分支型、環狀、脂族、芳族、經取代或未經取代者。更特定言之，包括於術語聚烯烴是烯烴之均質聚含物、烯烴之共聚物、一種烯烴與可與烯烴共聚之共單體(例如乙烯基單體、及其改質聚合物)的共聚物等等。特定實例包括聚乙烯均聚物、聚丙烯均聚物、聚丁烯均聚物、乙烯- α -烯烴共聚物、丙烯- α -烯烴

五、發明說明 (13)

共聚物、丁烯- α -烯烴共聚物、乙烯-不飽和酯共聚物、
乙烯-不飽和酸共聚物(譬如乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、
乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙
烯-丙烯酸共聚物和乙烯-甲基丙烯酸共聚物)、含離子
鍵聚合物(ionomer)樹脂、聚甲基戊烯(polymethylpentene)
等。

關於使用於此之術語「改質聚烯烴」是包括藉由烯烴
之均聚物或其共聚物與不飽和羧酸(譬如順丁烯二酸、
反丁烯二酸或其類似物)或其衍生物(例如酐、酯或金屬
鹽或其類似物)進行共聚所製得之改質聚合物。其也
包括藉由將不飽和羧酸(譬如順丁烯二酸、反丁烯二酸
或其類似物)或其衍生物(例如酐、酯或金屬鹽或其類似
物)進行摻合或較佳為接枝及加以併入烯烴均聚物或共
聚物所獲得之改質聚合物。

關於使用於此之術語「乙烯- α -烯烴共聚物」是指：
非均質材料，例如線型低密度聚乙烯(LLDPE)、線型中
等密度聚乙烯(LMDPE)和非常低與超低密度聚乙烯(VLDPE
和ULDPE)；及均質聚合物，例如金屬雙環戊二烯觸媒系
統之EXACT™線型均質乙烯- α -烯烴共聚物樹脂(可獲自
Exxon Chemical Company)、單一部位(Single-site)
AFFINITY™線型乙烯- α -烯烴共聚物樹脂(可獲自Dow
Chemical Company)、和TAFMER™線型均質乙烯- α -烯
烴共聚物樹脂(可獲自Mitsui Petrochemical Corporation)
。所有的此等材料通常係包括乙烯與一種或多種選自C₄

五、發明說明 (14)

至 C₁₀ α-烯烴 (例如丁烯-1、己烯-1、辛烯-1等)之共單體的共聚物，其中共聚物之分子係包括具有相對少許側鏈分支或交聯化結構之長鏈。非均質乙烯-α-烯烴共聚物是習知的 LLDPE 具有密度範圍通常為從約 0.915g/cm³ 至約 0.930g/cm³，習知的 LMDPE 具有密度範圍通常為從約 0.930g/cm³ 至約 0.945g/cm³，然而習知的該等定義為 VLDPE 或 ULDPE 是具有密度為低於約 0.915g/cm³。

關於使用於此之術語「黏著」是包括使用熱密封或其他方法彼此直接黏著在一起之薄膜，及兩種薄膜之間使用黏著劑彼此黏著在一起之薄膜。關於使用於此之術語「直接黏著」，對應用到諸層而言，係定義為主體層對客體層之黏著，其間並無繫層 (tie layer)、黏著劑或其他層。相反地，關於使用於此之文字「介於之間」，對應用到層而言，係表示介於兩個特定層之間，包括介於兩種其他層之間之主體層的直接黏著，及兩個其他層二者之一或兩者缺乏直接黏著，主體層是介於其間，亦即，一種或多種額外的層可嵌埋介於主體層與一種或多種層間，主體層是介於其間。

關於使用於此之術語「自由收縮率」是指當經歷所選擇之加熱 (亦即在特定溫度下) 下，在 10 公分 × 10 公分薄膜試樣片之尺寸變化百分率，定量測定是根據 ASTM D 2732 來進行，如發表於 1990 Annual Book of ASTM Standards. Vol. 08. 02, pp. 368-371。「總自由收縮率」是藉由合計在機械方向之自由收縮百分率與在橫向

五、發明說明 (15)

自由收縮百分率的總和所測得。

本發明之詳細敘述

根據本發明之製法是藉由將使用於各層之聚合物或聚合物摻合物經由平模頭進行熔融擠製，將經由擠製模頭退出之多層膠片藉由冷卻輥(chill roll)迅速進行冷卻，選擇性地將所獲得之塑製膠片加以照射以獲得交聯化，將此膠帶在適當選擇之定向溫度下再加熱，同時將經加熱之膠帶藉由任何同步拉幅機(simultaneous tenter)在MD和TD兩方向同時進行拉伸，選擇性地將所獲得經雙軸定向熱收縮性薄膜藉由徐冷(annealing)步驟加以穩定化，且最後將藉此所獲得之經雙軸定向熱收縮性加以冷卻。

其已經發現上述製法可令人滿意地被用以製造雙軸定向熱收縮性聚烯烴薄膜，其係包含至少一種第一層(A)(係包含乙烯- α -烯烴共聚物)和第二層(B)(外層)(係包含一種乙烯或丙烯均聚物或共聚物)。

可適用於第一層(A)之乙烯- α -烯烴共聚物是具有密度為從約 0.880g/cm^3 至約 0.940g/cm^3 ，較佳為從約 0.890g/cm^3 至約 0.935g/cm^3 ，更佳為從約 0.900g/cm^3 至約 0.930g/cm^3 ，且仍更佳為從約 0.910g/cm^3 至約 0.925g/cm^3 之非均質和均質乙烯- α -烯烴共聚物。

較佳的是該第一層(A)將含有至少約50重量%之一種或多種乙烯- α -烯烴共聚物，更佳為至少約60重量%之一種或多種乙烯- α -烯烴共聚物，仍更佳為至少約70重

五、發明說明 (16)

量 % 之一種或多種乙烯 - α - 烯烴共聚物，及甚至更佳為至少約 80 重量 % 之一種或多種乙烯 - α - 烯烴共聚物。在該第一層 (A) 中，可與乙烯 - α - 烯烴共聚物摻合之其他聚合物為可相容之聚烯烴類，譬如乙烯、丙烯和丁烯均聚物或共聚物。

第一層 (A) 之乙烯 - α - 烯烴共聚物較佳為具有熔化指數 (melkt index) 為從約 0.3 至約 10 克 / 10 分鐘，更佳為從約 0.5 至約 8 克 / 10 分鐘，仍更佳為從約 0.8 至約 7 克 / 10 分鐘，甚至更佳為從約 1 至約 6 克 / 10 分鐘 (根據 ASTM D 1238 所測得)。

第一層 (A) 較佳為具有厚度為從約 3 至約 50 微米，更佳為從約 4 至約 30 微米，仍更佳為從約 5 至約 20 微米。

第一層 (A) 之厚度較佳為多層薄膜之總厚度之從約 15 至約 75%，更佳為從約 20 至約 70%，仍更佳為從約 25 至約 65%，且甚至仍更佳為從約 30 至約 60%。

可適用於第二層 (B) 之乙烯和丙烯均聚物或共聚物包括至少一組份選自由：聚乙烯均聚物、非均質或均質乙烯 - α - 烯烴共聚物、乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物、乙烯 - 丙烯酸乙酯共聚物、乙烯 - 丙烯酸丁酯共聚物、乙烯 - 丙烯酸甲酯共聚物、乙烯 - 丙烯酸共聚物、乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物、聚丙烯均聚物、丙烯 - 乙烯共聚物、丙烯 - 乙烯 - 丁烯三聚物和丙烯 - 丁烯 - 乙烯三聚物所組成者，然而在序列中已經共聚之第一種列舉之單體是比第二種列舉之單體具有較高的重量百分率，且已經共聚之第二種

五、發明說明 (17)

單體是比第三種單體具有較高的重量百分率，且摻合物是呈任何比例。

該第二層(B)較佳為包含至少一種乙烯-或丙烯-均聚物或共聚物選自由：聚乙烯均聚物(具有密度為從約 0.910g/cm^3 至約 0.950g/cm^3)、非均質或均質乙烯- α -烯烴共聚物(具有密度為從約 0.900g/cm^3 至約 0.940g/cm^3 ，更佳為從約 0.910g/cm^3 至約 0.935g/cm^3 ，甚至更佳為從約 0.915g/cm^3 至約 0.930g/cm^3)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(係包含從約3至約28%乙酸乙烯酯共單體，較佳為從約5至約20%乙酸乙烯酯共單體，更佳為從約8至約18%乙酸乙烯酯共單體，且仍更佳為從約12至約18%乙酸乙烯酯共單體)、聚丙烯均聚物、丙烯-乙烯共聚物(具有乙烯含量典型為低於於重量%，較佳為低於15重量%且甚至更佳為低於12重量%)、丙烯-乙烯-丁烯三聚物和丙烯-丁烯-乙烯三聚物(具有總乙烯和丁烯含量典型為低於40重量%，較佳為低於30重量%，且甚至更佳為低於20重量%)所組成者。

甚至更佳的是該第二層(B)將包含至少一種乙烯或丙烯共聚物選自由非均質或均質乙烯- α -烯烴共聚物(具有密度為從約 0.910g/cm^3 至約 0.935g/cm^3)、丙烯-乙烯共聚物(具有乙烯含量為低於15重量%)、丙烯-乙烯-丁烯三聚物、和丙烯-丁烯-乙烯三聚物(具有總乙烯和丁烯含量為低於30重量%)。

特定言之，當該第二層(B)是用作為薄膜密封層時，

五、發明說明 (18)

其中而使用之乙烯或丙烯均聚物或共聚物較佳為具有熔點少於約 135℃，更佳為少於 130℃，且仍更佳為少於約 125℃。

該第二層 (B) 將包含一種或多種如上所定義之乙烯或丙烯均聚物或共聚物，其數量為至少約 60 重量%，較佳為至少約 70 重量%，更佳為至少約 80 重量%，且仍更佳為至少約 90 重量%。可將額外的聚合物摻入其中，換算其數量最高為約 40 重量%，較佳為高至約 30 重量%，更佳為高至約 20 重量%，且仍更佳為高至約 10 重量%。較佳的額外的聚合物包括聚丁烯均聚物、丁烯- α -烯烴共聚物、含離子鍵聚合物和改質聚烯烴。

在一較佳的具體實例中，該第二層 (B) 係包含一種含有不同乙烯- α -烯烴共聚物 (具有密度為從約 0.910g/cm³ 至約 0.935g/cm³)，選擇性地摻合乙烯-乙酸乙烯酯共聚物；在另一較佳的具體實例中，該第二層 (B) 係包含一種丙烯-乙烯共聚物，選擇性地摻合聚丙烯均聚物；甚至在另一較佳的具體實例中，該第二層 (B) 係包含一種丙烯-乙烯-丁烯三聚物或丙烯-丁烯-乙烯三聚物，選擇性地摻合聚丙烯均聚物和 / 或丙烯-乙烯共聚物。

第二層 (B) 之乙烯或丙烯均聚物或共聚物較佳為具有熔化指數 (melt index) 為從約 0.1 至約 20 克 / 10 分鐘，更佳為從約 0.5 至約 10 克 / 10 分鐘，仍更佳為從約 0.8 至約 8 克 / 10 分鐘，甚至更佳為從約 1 至約 6 克 / 10 分鐘。

第二層 (B) 較佳為具有厚度為從約 2 至約 30 微米，更

五、發明說明 (19)

佳為從約 3 至約 20 微米，且仍更佳為從約 4 至約 15 微米。

第二層 (B) 之厚度較佳為多層薄膜之總厚度之從約 5 至約 50%，更佳為從約 8 至約 40%，仍更佳為從約 10 至約 30%，且甚至仍更佳為從約 15 至約 25%。

當薄膜僅含有兩層時，包含乙烯- α -烯烴共聚物之第一層 (A) 也是一種外層。在此情況下，用作為該外部第一層 (A) 之較佳的乙烯- α -烯烴共聚物是具有密度高於 0.900g/cm^3 和 / 或熔點溫度 (藉由 DSC 所測得) 高於約 100°C 之該等。另外在此情況下，該外部第一層 (A) 將為在拉幅機設備上移動的網狀物之上層，然而第二層 (包含乙烯或丙烯均聚物或共聚物) 將為接近拉幅機表面之網狀物層。

在本發明之一較佳的觀點中，鄰近或直接黏著到彼此之諸層具有不同的聚合物組成物。因此，在兩層薄膜之個例中，第一層 (A) 和第二層 (B) 之聚合物組成物較佳的是將為不同。

用作為第二層 (B) 之乙烯或丙烯均聚物或共聚物較佳為選自：乙烯均聚物 (具有密度為高於 0.910g/cm^3)、乙烯- α -烯烴共聚物 (具有密度為高於 0.915g/cm^3)、丙烯均聚物、丙烯-乙烯共聚物和丙烯-乙烯-丁烯三聚物或丙烯-丁烯-乙烯三聚物。

在本發明之一較佳的具體實例中，係採用同步定向製法製造雙軸定向熱收縮性聚烯烴薄膜，其係包含至少三層：第一層 (A) (其為內部層，且包含乙烯- α -烯烴共聚

五、發明說明(20)

物)、第二層(B)(其為外部層,包含乙烯或丙烯均聚物或共聚物)、和第三層(C)(其為另一外部層,包含如上所定義用於外部層(B)之乙烯或丙烯均聚物或共聚物)。

當第一層(A)(包含乙烯- α -烯烴共聚物)是內部層時,乙烯- α -烯烴共聚物較佳為選自具有密度為從約0.880 g/cm³至約0.935 g/cm³,較佳為從約0.890 g/cm³至約0.930 g/cm³,且甚至更佳為從約0.895 g/cm³至約0.925 g/cm³之共聚物。

在此個例中,包含乙烯- α -烯烴共聚物之第一層(A)(其為內部層)較佳為含有至少約50重量%之一種或多種乙烯- α -烯烴共聚物,更佳為至少約60重量%之一種或多種乙烯- α -烯烴共聚物,且仍更佳為至少約70重量%之一種或多種乙烯- α -烯烴共聚物。該層較佳為含有高至約50重量%,較佳為高至約40重量%,且甚至更佳為高至約30重量%之獲自製造聚烯烴薄膜之再循環材料。當定向是藉由拉幅機來進行時,事實上在定向時已經加以夾住之薄膜邊緣在製法之末期,在末端經雙軸定向熱收縮性薄膜加以捲取之前是需要加以修整。然後此等修整之邊緣加以收集、製粒和再循環(較佳為在線處理)。因此,在一最佳的具體實例中,該再循環材料將來自製造同一薄膜,且殘餘零碎物(scrap)之再循環將會在生產線內處理進行。

第二層(B)之樹脂組成物和第三層(C)之樹脂組成物,亦即兩薄膜外部層之樹脂組成物可為相同或不同。然而

五、發明說明 (21)

在本發明之一較佳的具體實例中，第二層(B)之樹脂組成物和第三層(C)之樹脂組成物是相同。然而在該較佳的具體實例中，此等兩外部層可在包含且可能不同數量之添加劑與樹脂預混合。

在所有的薄膜層中，不僅在外部層，事實上聚合物成份可含有適當數量通常包含於此等組成物之添加劑。此等包括滑劑和防黏連劑例如滑石、蠟、砂石及其類似物、抗氧化劑、填充劑、顏料和染料、交聯化抑制劑、交聯化強化劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑、防霧劑或組成物，及熟諳包裝薄膜技藝者所習知的類似添加劑。

根據本發明所製得之雙軸定向熱收縮性多層薄膜可具有吾所欲之任何總厚度，只要薄膜可提供使用薄膜之特定包裝作業吾所欲得的性質，譬如光學、模數、密封強度等。然而在一最佳的具體實例，薄膜厚度為低於30微米，典型的是其包含介於約7與約25微米之間，且甚至更佳為介於約8與約19微米之間。

而且層數並不是重要關鍵，但是薄膜較佳為包含高至全部9層，更佳為高至全部7層，且仍更佳為高至全部5層。

事實上可將額外的內部層添加到上述三層結構(C)/(A)/(B)，譬如此藝習知提高整體結構之膨鬆(bulk)和/或進一步改善薄膜之收縮率和/或機械性質等。適用於該額外的中間層之聚烯烴樹脂包括例如乙烯均聚物或共聚物，特別是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸烷酯

五、發明說明 (22)

或乙烯-甲基丙烯酸烷酯、含離子鍵聚合物、具有低密度或非常低密度之乙烯- α -烯烴共聚物、及其類似樹脂。在某些情況下，其也可方便地再循環使用殘餘零碎於一種或多種不連續的中間層。

也可含有繫層 (tie layer)，其主要目的為將兩層彼此黏著，譬如用以改善第一層 (A) 對第二層 (B)、和 / 或第三外層 (C) 之黏著性。使用於結合層之較佳的聚合物包括乙烯-乙酸乙烯酯、乙烯-丙烯酸烷酯共聚物、經酯接枝之聚烯烴、及其混合物 (但是並不受限於此)。

一般而言，薄膜層可由單一聚合物所組成，或仍可具有額外的聚合物摻合於其中。

根據本發明製法係涉及將用作為至少第一層 (A) 和第二層 (B) 之固體聚合物酯粒喂入分開的擠製機，在其中將聚合物酯粒加以熔化，然後往前進入平模頭，於此將層之熔融樹脂合併以提供吾所欲之序列。然後將所獲得塑製膠片 (厚度較佳為從約 0.2 毫米至約 3 毫米) 在冷卻棍加以冷卻，典型為使用空氣刀 (air knife) 的輔助以維持膠片與冷卻棍相接觸。冷卻棍較佳為部分浸沒於低溫 (譬如從約 5 至約 60 $^{\circ}$ C) 之水浴中。另一可行辦法是冷卻步驟可藉由如揭述於國際專利第 W0-A-95/26867 號使用液體刀 (liquid-knife) 來進行，其中持續且實質的均勻水或任何其他冷卻液體層在並不與冷卻棍相接觸之膠片的表面上流動。然而也可採用任何其他習知的裝置用以將塑製網狀物進行冷卻。

五、發明說明 (23)

然後視情況而定將冷卻之膠片喂入通過照射裝置(典型為包含被屏蔽 shielding)圍繞之照射(vault), 平膠片是以來自鐵芯變壓加速器(iron core transformer accelerator)之高能電子(亦即離子化輻射(ionizing radiation))加以照射。進行照射以誘導交聯化。平膠片較佳為加以引導通過在輓上之照射 vault。因此, 其可能藉由適當地組合輓數和網狀物在照射裝置之內的移動路線, 致使膠片獲得一次以上的離子化輻射之曝露。膠片加以照射的程度較佳為從約 10 至約 200 kGy, 更佳為從約 15 至約 150 kGy, 且仍更佳為從約 20 至約 120 kGy, 其中最佳的輻射數量是視所採用之聚合物和薄膜最終用途而定。同時經擠製之塑製膠片上較佳為在定向之前加以照射(如上所述), 另一可行辦法或額外地, 其也可在定向之前或之後來進行。

然後將選擇性的經照射之塑製膠片喂入同步拉幅機裝置之預加熱區。參考第 1 圖, 預加熱區是表示為(1)。在該預加熱區之烘箱溫度、其長度和移動的網狀物在該區所花費的時間(亦即網狀物速率)可適當地加以變化, 以將膠片引介到用於雙軸定向吾所欲得之溫度。在一較佳的具體實例中, 定向溫度係包含介於約 100℃ 與約 140℃ 之間, 且預加熱區之溫度是維持介於約 110℃ 與約 150℃ 之間。在該預加熱區, 膠片是加以夾住, 但是並不加以拉伸。然後將所獲得之熱(選擇性地加以照射)且夾住之膠片直接引介到同步拉幅機之拉伸區, 如第 1 圖之(2)

五、發明說明 (24)

所示。任何拉伸方法可使用於該區，其條件為可獲得膠片在機械方向和橫向之同步拉伸。然而較佳的是夾鉗是經由拉幅機框架之反面的圈以線性同步馬達加以推進。Brueckner GmbH已經設計出一種具有線性馬達技術用於同步拉伸之適當的線且登廣告為LISIM[®]線。拉幅機之構形可視吾所欲之拉伸比而加以變化。使用同步線性馬達拉幅機，可施用之拉伸比通常對MD拉伸為包含介於約3:1與約10:1之間，且對TD拉伸為介於約3:1與約10:1之間。然而在兩方向所施用之較佳的拉伸比為至少約4:1，更佳的拉伸比為至少約5:1，且甚至拉伸比為至少約6:1。在拉伸區之溫度是維持在接近所選擇之定向溫度。然後將薄膜在如第1圖所示(3)加熱至溫度為約70-90℃之鬆弛(relaxation)或徐冷(annealing)區輸送。在徐冷步驟之後，將薄膜輸送到冷卻區(如第1圖所示區(4))，其中通常係採用空氣(冷卻或維持在室溫二者之一)將薄膜加以冷卻。因此，該冷卻區之溫度典型為包含介於約20與約40℃之間。在線之末端，將以夾鉗抓住且並未加以定向之薄膜的邊緣修整，然後將所獲得雙軸定向熱收縮性聚烯烴薄膜捲取，將薄膜先分條成適當的寬度或並未加以分條。

藉由上述製法所獲得之經雙軸定向熱收縮性聚烯烴薄膜係包含至少一種第一層(A)(係包含乙烯- α -烯烴共聚物)和第二層(B)(外層)(係包含一種乙烯或丙烯均聚物或共聚物)，其具有總自由收縮率(在120℃)為從約30至

五、發明說明 (25)

約 170% , 較佳為從約 40 至約 160% , 更佳為從約 50 至約 130% , 仍更佳為從約 60 至約 140% , 且甚至更佳為從約 70 至約 130% 。藉此所獲得薄膜之自由收縮性質在兩個方向更具有均衡性 , 且係獲得在 MD 之 % 自由收縮率與在 TD 之 % 自由收縮率之間的差異為少於 15 , 較佳為少於 10 , 且甚至更佳為少於 5 。

藉此所獲得薄膜也顯示在任何一方向之收縮張力 (shrink tension) 為至少 40psi 由 , 且較佳為至少 50psi 。收縮張力是根據 ASTM D 2838 所測得。

藉此所獲得薄膜之厚度變異 (thickness variation) 為少於 10% , 較佳為少於 8% , 且更佳為少於 5% 。

然後可將所獲得薄膜加以電暈放電處理 (corona discharge treatment) , 以改善薄膜表面之印刷接受性。關於使用於此之術語「電暈處理」和「電暈放電處理」, 亦即氣體 (例如空氣) 在非常接近薄膜的表面之離子化, 離子化是藉由高電壓通過附近的電極所引發, 且導致薄膜表面氧化和其他變化 (例如表面粗糙化) 。聚合材料之電暈處理是揭述於美國專利第 US-A-4,120,716 號。

本發明進一步藉由下列實施例加以例證, 其係作為典型的代表之目的, 且並不構成限制本發明之領域。除非另外有敘述, 所有的百分率、份等是以重量計。

實例 1

一種具有下列層配列 (C) / (A) / (B) 且厚度比率為 1/2/1 之三層熱收縮性薄膜係藉由上述泛用製法所製得。特定

五、發明說明 (26)

言之，冷卻輥之溫度是維持在 15-25℃，且經擠製之膠片是以空氣刀扣於冷卻輥上。塑製擠製之膠片在定向前的厚度為約 0.7 毫米，且經驟冷之膠片的線性速率為的 8 公尺/分鐘。膠片是在定向之前，使用在 500kVolt 作業之掃瞄束裝置加以照射至 27kGray。膠片是在照射窗下通過兩次以提供均勻的交聯化。在預加熱區之溫度是維持在介於約 120 與約 130℃ 之間。所施加之拉伸比在 MD 為 6:1 且在 TD 為 8:1，而在拉伸區之溫度是維持在介於約 110 與約 120℃ 之間。徐冷步驟是在約 80-85℃ 且冷卻步驟是在約 30-35℃ 下進行。在冷卻後，將薄膜邊緣加以修整，且薄膜是以速率為約 45-48 公尺/分鐘加以捲取。

用於各種不同層之樹脂如下：

- (A) 非均質乙烯-辛烯共聚物 (具有密度為 0.920g/cm³ 且熔化指數為 1.0 克/10 分鐘) (Dowlex™ 2045 製自 Dow Chemical Company)。
- (B) 50.1% 之非均質乙烯-辛烯共聚物 (具有密度為 0.920 g/cm³ 且熔化指數為 1.0 克/10 分鐘) (Dowlex™ 2045 製自 Dow Chemical Company)，
- 24.8% 之非均質乙烯-辛烯共聚物 (具有密度為 0.935 g/cm³ 且熔化指數為 2.6 克/10 分鐘) (Dowlex™ 2101 製自 Dow Chemical Company)，
- 24.6% 之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (乙酸乙烯酯含量為 4.5%) (具有密度為 0.926g/cm³ 且熔化指數為 2.0 克/10 分鐘) (Escorene™ 2045 製自 Exxon Chemical

五、發明說明 (27)

Company), 和

0.5% 滑劑 (slip agent) 和防黏連劑。

(C) 與 (B) 相同。

藉此所獲得薄膜之厚度為 15 微米。

厚度變異為少於 10% 且自由收縮率為高於 120。

實例 2

一種具有下列層配列 (C) / (A) / (B) 且厚度比率為 1/3/1 之三層熱收縮性薄膜係藉由上述泛用製法所製得。特定言之，冷卻輥之溫度是維持在 20-30℃，且經擠製之膠片是以空氣刀扣於冷卻輥上。塑製擠製之膠片在定向前的厚度為約 0.7 毫米，且經驟冷之膠片的線性速率為的 7 公尺 / 分鐘。膠片是並未加以照射。在預加熱區之溫度是維持在介於約 130 與約 140℃ 之間。所施加之拉伸比在 MD 為 6:1 且在 TD 為 6:1，而在拉伸區之溫度是維持在介於約 120 與約 130℃ 之間。徐冷步驟是在約 80-90℃ 且冷卻步驟是在約 30-35℃ 下進行。在冷卻後，將薄膜邊緣加以修整，且薄膜是以速率為約 40-42 公尺 / 分鐘加以捲取。

用於各種不同層之樹脂如下：

(A) 非均質乙炔-辛炔共聚物 (具有密度為 0.920g/cm³ 且熔化指數為 1.0 克 / 10 分鐘) (Dowlex™ 2045 製自 Dow Chemical Company)。

(B) 87.5% 丙炔-乙炔共聚物 (具有 3.5% 之乙炔且熔化指數為 5.6 克 / 10 分鐘) (Eltex™ KS409 製自 Solvay),

五、發明說明 (28)

12.1% 之聚丙稀均聚物 (具有密度為 0.904g/cm^3 且熔化指數為 3.0 克 / 10 分鐘) (Profax™ PD064 製自 Montell), 0.4% 滑劑和防黏連劑。

(C) 與 (B) 相同。

藉此所獲得薄膜之厚度為 15 微米。

厚度變異為少於 10% 且自由收縮率為高於 110。

實例 3

一種具有下列層配列 (C) / (A) / (B) 且厚度比率為 1/3 / 1 之三層熱收縮性薄膜係藉由與在實例 2 所敘述相同的製法所製得。

用於各種不同層之樹脂是與在實例 2 相同，但是層 (B) 和 (C) 之丙稀-乙稀共聚物是以一種含有約 90-94% 丙稀且具有熔化指數為 5.0 克 / 10 分鐘 (Eltex™ PKS 309 製自 Solvay) 之丙稀-乙稀-丁稀三聚物加以取代。

實例 4

一種具有下列層配列 (C) / (A) / (B) 且厚度比率為 1/2/1 之三層熱收縮性薄膜係藉由與實例 1 所敘述相同的製法所製得。

用於各種不同層之樹脂如下：

- (A) 90% 之非均質乙稀-辛稀共聚物 (具有密度為 0.920g/cm^3 且熔化指數為 1.0 克 / 10 分鐘) (Dowlax™ 2045 製自 Dow Chemical Company), 和
- 10% 之獲自實施例 1 之多層膜的修整邊之再循環材料。
- (B) 50.1% 之非均質乙稀-辛稀共聚物 (具有密度為 0.920

五、發明說明 (29)

g/cm³ 且熔化指數為 1.0 克 / 10 分鐘) (Dowlex™ 2045 製自 Dow Chemical Company),

24.8% 之非均質 乙 烯 - 辛 烯 共 聚 物 (具 有 密 度 為 0.935 g/cm³ 且 熔 化 指 數 為 2.6 克 / 10 分 鐘) (Dowlex™ 2101 製 自 Dow Chemical Company),

24.6% 之 乙 烯 - 乙 酸 乙 烯 酯 共 聚 物 (乙 酸 乙 烯 酯 含 量 為 4.5%) (具 有 密 度 為 0.926 g/cm³ 且 熔 化 指 數 為 2.0 克 / 10 分 鐘) (Escorene™ LD362 BW 製 自 Exxon Chemical Company), 和

0.5% 滑 劑 和 防 黏 連 劑 。

實 例 5

一 種 具 有 下 列 層 配 列 (C) / (A) / (B) 且 厚 度 比 率 為 1/2/1 之 三 層 熱 收 縮 性 薄 膜 係 藉 由 與 在 實 例 2 所 敘 述 相 同 的 製 法 所 製 得 。

用 於 各 種 不 同 層 之 樹 脂 如 下 ：

- (A) 70% 之 非 均 質 乙 烯 - 辛 烯 共 聚 物 (具 有 密 度 為 0.920 g/cm³ 且 熔 化 指 數 為 1.0 克 / 10 分 鐘) (Dowlex™ 2045 製 自 Dow Chemical Company), 和
- 10% 之 獲 自 實 例 2 之 多 層 膜 的 修 整 邊 之 再 循 環 材 料 。
- (B) 87.5% 丙 烯 - 乙 烯 共 聚 物 (具 有 3.5% 烯 且 熔 化 指 數 為 5.6 克 / 10 分 鐘) (Eltex™ KS409 製 自 Solvay),
- 12.1% 之 聚 丙 烯 均 聚 物 (具 有 密 度 為 0.904 g/cm³ 且 熔 化 指 數 為 3.0 克 / 10 分 鐘) (Profax™ PD064 製 自 Montell),
- 和

五、發明說明 (30)

0.4% 滑劑和防黏連劑。

(C) 與 (B) 相同。

實例 6

一種具有下列層配列 (C) / (A) / (B) 且厚度比率為 1/3/1 之三層熱收縮性薄膜係藉由與在實例 2 所敘述相同的製法所製得。薄膜層之組成物是與在實例 1 中相同，唯一不同一的是外部 (C) (在包裝時最接近產品之薄膜層) 也包含 2% 之包含單油酸甘醇酯和聚乙氧化脂肪醇之防霧劑。

實例 7

重複實例 1 之製法，唯一不同的是避免使用照射步驟。

實例 8

一種具有下列層配列 (C) / (D) / (A) / (B) 且厚度比率為 1/1 / 3/1 之四層熱收縮性薄膜係藉由與在實例 7 所敘述相同的製法所製得。

用於各種不同層之樹脂如下：

(A) 非均質乙烯-辛烯共聚物 (具有密度為 0.920 g/cm^3 且熔化指數為 1.0 克 / 10 分鐘) (Dowlex™ 2045 製自 Dow Chemical Company)。

(B) 50.1% 之非均質乙烯-辛烯共聚物 (具有密度為 0.920 g/cm^3 且熔化指數為 1.0 克 / 10 分鐘) (Dowlex™ 2045 製自 Dow Chemical Company)，

24.8% 之非均質乙烯-辛烯共聚物 (具有密度為 0.935 g/cm^3 且熔化指數為 2.6 克 / 10 分鐘) (Dowlex™ SC2101

五、發明說明 (31)

製自 Dow Chemical Company),

24.6%之 乙 烯 - 乙 酸 乙 烯 酯 共 聚 物 (乙 酸 乙 烯 酯 含 量 為 4.5%) (具 有 密 度 為 $0.926\text{g}/\text{cm}^3$ 且 熔 化 指 數 為 2.0 克 / 10 分 鐘) (Escorene™ LD362 BW 製 自 Exxon Chemical Company), 和

0.5% 滑 劑 和 防 黏 連 劑 。

(C) 與 (B) 相 同 。

獲 自 實 例 7 之 多 層 膜 之 修 整 邊 的 再 循 環 材 料 。

根 據 本 發 明 所 獲 得 薄 膜 可 用 於 此 藝 習 知 之 食 品 和 非 食 品 的 包 裝 。 茲 就 此 目 的 而 言 ， 彼 等 可 呈 平 形 態 用 以 包 圍 將 被 包 裝 之 產 品 ， 或 彼 等 可 藉 由 熟 諳 此 藝 者 眾 所 皆 知 的 傳 統 技 術 首 先 轉 化 成 袋 子 或 小 袋 。 彼 等 也 可 與 其 他 薄 膜 偶 合 或 層 合 以 獲 得 一 種 具 有 改 善 性 能 之 包 裝 材 料 。

雖 然 本 發 明 已 經 配 合 較 佳 的 具 體 實 例 加 以 敘 述 ， 其 也 應 了 解 到 熟 諳 此 藝 者 可 加 以 修 改 和 變 化 ， 但 是 並 未 背 離 本 發 明 之 原 理 和 範 疇 。 有 鑑 於 此 ， 此 等 修 可 在 下 列 申 請 專 利 範 圍 之 範 疇 中 付 諸 實 務 應 用 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

雙軸定向熱收縮性聚烯烴多層膜之
製法及由其所獲得之膜

一種製造雙軸定向熱收縮性聚烯烴多層膜之方法，該薄膜包括第一層(A)(包含乙烯- α -烯烴共聚物)和第二層(B)(外層)(包含乙烯或丙烯均聚物或共聚物)，該方法包括經由平模頭熔融擠製薄膜聚合物，且將所獲得塑製膠片藉由同步拉幅機同時在縱向和橫向進行定向。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱: PROCESS FOR MANUFACTURING A BI-AXIALLY ORIENTED, HEAT-SHRINKABLE, POLYOLEFIN MULTI-LAYER FILM AND FILM OBTAINED THEREBY

A process for manufacturing a bi-axially oriented, heat-shrinkable, polyolefin, multi-layer film comprising a first layer (A) comprising an ethylene- α -olefin copolymer and a second layer (B), which is an outer layer, comprising an ethylene or propylene homo- or copolymer, which process comprises melt extrusion of the film polymers through a flat die and orientation of the obtained cast sheet simultaneously in the longitudinal and the transversal directions by a simultaneous tenter.



93.1.9

六、申請專利範圍

第 88122152 號「雙軸定向熱收縮性聚烯烴多層膜之製法及由其所獲得之膜」專利案

(93 年 1 月修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種製造雙軸定向熱收縮性聚烯烴多層膜之方法，該薄膜包括第一層(A)(包含乙烯- α -烯烴共聚物)和作為外的第二層(B)(包含乙烯或丙烯均聚物或共聚物)，該薄膜在 120°C 的總自由收縮率為 30 至 170%，且機械方向與橫向間的%自由收縮率差異係少於 15，該方法包括經由平模頭擠壓薄膜樹脂，且將所獲得擠製膠片同時在兩個垂直的方向加以雙軸定向，其中該擠製膠片係以 3:1 至 10:1 的拉伸比在機械方向(MD)和 3:1 至 10:1 的拉伸比在橫向(TD)被雙軸定向，拉伸係在 100 至 140°C 的溫度進行，且膠片係在 110 至 150°C 的溫度被預熱。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中第一層(A)之乙烯- α -烯烴共聚物是選自由具有密度為 0.880 至 0.940g/cm³ 之非均質和均質乙烯- α -烯烴共聚物所組成族群。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中密度係在 0.890 至 0.935g/cm³ 的範圍內。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中密度係在 0.900 至 0.930g/cm³ 的範圍內。

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中第一層(A)含有至少 50 重量%之一或多種乙烯- α -烯烴共聚物。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中第一層(A)含有至少 60 重量%之一或多種乙烯- α -烯烴共聚物。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中第一層(A)含有至少 70 重量%之一或多種乙烯- α -烯烴共聚物。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中第一層(A)之厚度為多層膜之總厚度的 15 至 75%。
9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中第一層(A)之厚度為多層膜之總厚度的 20 至 70%。
10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中第一層(A)之厚度為多層膜之總厚度的 25 至 65%。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中第二層(B)之乙烯或丙烯均聚物或共聚物是選自由聚乙烯均聚物、非均質或均質乙烯- α -烯烴共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯甲基丙烯酸共聚物、聚丙烯均聚物、丙烯-乙烯共聚物、丙烯-乙烯-丁烯三聚物和丙烯-丁烯-乙烯三聚物、及其以任何比例之摻合物所組成族群。
12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該乙烯-或丙烯-均聚物或共聚物是選自由密度為 0.910 至

六、申請專利範圍

- 0.950g/cm³ 的聚乙烯均聚物、密度為 0.900 至 0.940g/cm³ 的非均質或均質乙烯- α -烯烴共聚物含 3 至 28% 乙酸乙烯酯共單體的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚丙烯均聚物、乙烯含量為低於 25 重量% 的丙烯-乙烯共聚物、總乙烯和丁烯含量為低於 40 重量% 的丙烯-乙烯-丁烯三聚物和丙烯-丁烯-乙烯三聚物所組成族群。
13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該乙烯或-丙烯-均聚物或共聚物是選自由密度為 0.910 至 0.935g/cm³ 的非均質或均質乙烯- α -烯烴共聚物、乙烯含量為低於 15 重量% 的丙烯-乙烯共聚物、總乙烯和丁烯含量為低於 30 重量% 的丙烯-乙烯-丁烯三聚物和丙烯-丁烯-乙烯三聚物所組成族群。
14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其係用於製造雙軸定向熱收縮性聚烯烴薄膜，該薄膜包括至少三層：第一層(A)(其為內部層，且包含乙烯- α -烯烴共聚物)、第二層(B)(其為外部層，包含乙烯或丙烯均聚物或共聚物)、和第三層(C)(其為另一外部層，係包含乙烯或丙烯均聚物或共聚物)。
15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中第二層(B)之樹脂組成物和第三層(C)之樹脂組成物是相同。
16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中膠片是在拉伸之前加以照射。

六、申請專利範圍

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中薄膜加以照射的程度為 10 至 200kGy。
18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中薄膜加以照射的程度為 15 至 150kGy。
19. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中經雙軸定向的薄膜是經歷在溫度為 70°C 至 90°C 之鬆弛步驟。