



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201808608 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：106117732

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 26 日

(51)Int. Cl.：

B32B7/02 (2006.01)

B32B27/32 (2006.01)

B32B27/40 (2006.01)

C09D175/04 (2006.01)

B65D65/42 (2006.01)

(30)優先權：2016/05/31

美國

62/343,428

(71)申請人：陶氏全球科技有限責任公司(美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國

(72)發明人：凱莉 羅利 安妮 M KELLY-ROWLEY, ANNE M. (US)；丘奇菲爾德 蜜雪兒 A
CHURCHFIELD, MECHELLE A. (US)；瓦格納 妮可 L WAGNER, NICOLE L.
(US)；波帕 保羅 J POPA, PAUL J. (US)；約普科 拉里 JOPKO, LARRY
(US)；塞拉特 克里斯汀娜 SERRAT, CRISTINA (US)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 52 頁

(54)名稱

經塗佈之膜及由其形成的封裝

COATED FILMS AND PACKAGES FORMED FROM SAME

(57)摘要

本發明提供經塗佈之膜及由此類膜形成之封裝。在一個態樣中，經塗佈之膜包括：(a)膜，所述膜包括(i)第一層，其包括 70 至 100 重量%具有 0.930g/cm^3 或更小之密度及小於 126°C 之峰值熔點的聚乙烯；(ii)第二層，其包括 60 至 100 重量%具有 0.905 至 0.970g/cm^3 之密度及 100°C 至 135°C 範圍內之峰值熔點的聚乙烯；及(iii)在所述第一層與所述第二層之間的至少一個內層，其包括 40 至 100 重量%具有 0.930 至 0.970g/cm^3 之密度及 120°C 至 135°C 範圍內之峰值熔點的聚乙烯，其中所述聚乙烯為中密度聚乙烯或高密度聚乙烯；及(b)在所述膜之所述第二層之外表面上的塗料，其包括交聯聚胺基甲酸酯，其中所述塗料實質上不含異氰酸酯基。在一些實施例中，當在至少 230°F 之溫度下進行 W 摺疊測試時，所述經塗佈之膜為耐熱的，及/或在 60° 下具有至少 70 個單位之光澤度。

The present invention provides coated films and packages formed from such films. In one aspect, a coated film comprises (a) a film comprising (i) a first layer comprising from 70 to 100 percent by weight of a polyethylene having a density 0.930 g/cm^3 or less and a peak melting point of less than 126°C ; (ii) a second layer comprising from 60 to 100 percent by weight polyethylene having a density of 0.905 to 0.970 g/cm^3 and a peak melting point in the range of 100°C to 135°C ; and (iii) at least one inner layer between the first layer and the second layer comprising from 40 to 100 percent by weight of a polyethylene having a density from 0.930 to 0.970 g/cm^3 and a peak melting point in the range of 120°C to 135°C , wherein the polyethylene is a medium density polyethylene or a high density polyethylene; and (b) a coating on an outer surface of the second layer of the film comprising a crosslinked polyurethane, wherein the coating is substantially free of isocyanate groups. In some embodiments, the coated film is thermally resistant when subjected to a W-fold test at a temperature of at least 230°F , and/or has a gloss of at least 70 units at 60° .

201808608

發明摘要

※ 申請案號： 106117732

※ 申請日： 106/05/26

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

經塗佈之膜及其形成的封裝

COATED FILMS AND PACKAGES FORMED FROM
SAME

【中文】

本發明提供經塗佈之膜及由此類膜形成之封裝。在一個態樣中，經塗佈之膜包括：(a) 膜，所述膜包括 (i) 第一層，其包括 70 至 100 重量%具有 0.930 g/cm^3 或更小之密度及小於 126°C 之峰值熔點的聚乙烯；(ii) 第二層，其包括 60 至 100 重量%具有 0.905 至 0.970 g/cm^3 之密度及 100°C 至 135°C 範圍內之峰值熔點的聚乙烯；及 (iii) 在所述第一層與所述第二層之間的至少一個內層，其包括 40 至 100 重量%具有 0.930 至 0.970 g/cm^3 之密度及 120°C 至 135°C 範圍內之峰值熔點的聚乙烯，其中所述聚乙烯為中密度聚乙烯或高密度聚乙烯；及 (b) 在所述膜之所述第二層之外表面上的塗料，其包括交聯聚胺基甲酸酯，其中所述塗料實質上不含異氰酸酯基。在一些實施例中，當在至少 230°F 之溫度下進行 W 摺疊測試時，所述經塗佈之膜為耐熱的，及/或在 60° 下具有至少 70 個單位之光澤度。

【英文】

The present invention provides coated films and packages formed from such films. In one aspect, a coated film comprises (a) a film comprising (i) a

first layer comprising from 70 to 100 percent by weight of a polyethylene having a density 0.930 g/cm^3 or less and a peak melting point of less than 126° C ; (ii) a second layer comprising from 60 to 100 percent by weight polyethylene having a density of 0.905 to 0.970 g/cm^3 and a peak melting point in the range of 100° C to 135° C ; and (iii) at least one inner layer between the first layer and the second layer comprising from 40 to 100 percent by weight of a polyethylene having a density from 0.930 to 0.970 g/cm^3 and a peak melting point in the range of 120° C to 135° C , wherein the polyethylene is a medium density polyethylene or a high density polyethylene; and (b) a coating on an outer surface of the second layer of the film comprising a crosslinked polyurethane, wherein the coating is substantially free of isocyanate groups. In some embodiments, the coated film is thermally resistant when subjected to a W-fold test at a temperature of at least 230° F , and/or has a gloss of at least 70 units at 60° .

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

經塗佈之膜及其形成的封裝

COATED FILMS AND PACKAGES FORMED FROM
SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係關於可用於封裝之經塗佈之膜。此類經塗佈之膜可尤其適用於食品封裝，諸如直立式小袋。

【先前技術】

【0002】 多年來，已用典型地使用反應性聚胺基甲酸酯黏著劑組合聚酯及/或聚丙烯層與聚乙烯膜以製得各種層之層製品之結構製造產生以保護食品、液體、個人護理物品及其他消費者產品的多種類型可撓性及半剛性封裝。此類膜結構將聚酯及/或聚丙烯層之光澤度、硬度、耐熱性及氧阻隔特性與聚乙烯層之水蒸汽阻隔、機械及密封特性組合。另外，一些封裝包含金屬箔片層、紙板層及其他層。當然，可基於待封裝產品的類型選擇阻隔特性（對氧及水氣相透射之抗性（或抗性缺失））。

【0003】 當此類封裝組合多種特性時，此類封裝之主要挑戰中之一者為可需要製造封裝之多種轉化及製造步驟。此類封裝之另一挑戰為此類封裝之處理。在此類封裝由混合塑膠及/或金屬箔片及/或紙板組成之情況下，由於此等材料之不相容性，封裝通常作為廢棄物丟棄。

【0004】 因此將需要具有適用於封裝之膜，其實質上由單

一材料（例如聚乙烯）製成，亦即，用由相同材料（例如聚乙烯）形成之一或多個層製得，同時使其他材料之存在減至最小，不同之處為按需要提供不能夠提供之所使用的主要材料之官能團。

【發明內容】

【0005】 針對提高的相容性/可循環性概況，本發明提供經塗佈之膜，其有利地組合基於聚乙烯之膜（在層壓或不層壓至聚乙烯膜之情況下，包含單層及多層膜）與有利地為封裝提供所需特性之聚胺基甲酸酯塗層。在一些實施例中，本發明提供用於封裝之經塗佈之膜，其具有與基於聚酯或聚丙烯之膜（但可在簡化製造方法中產生）相當的密封溫度範圍及光澤度。舉例而言，在一些實施例中，可將聚胺基甲酸酯塗料施加至直線式基於聚乙烯之膜之外表面（例如在擠壓後）以提供經塗佈之膜。在一些實施例中，聚胺基甲酸酯塗料實質上不含異氰酸酯基。在一些實施例中，本發明有利地簡化用於封裝之膜生產方法且使引起再循環困難之不相容的材料的使用減至最少。

【0006】 在一個態樣中，本發明提供一種經塗佈之膜，其包括：(a) 膜，所述膜包括 (i) 第一層，其包括 70 至 100 重量%具有 0.930 g/cm^3 或更小之密度及小於 126°C 之峰值熔點的聚乙烯；(ii) 第二層，其包括 60 至 100 重量%具有 0.905 至 0.970 g/cm^3 之密度及 100°C 至 135°C 範圍內之峰值熔點的聚乙烯；及 (iii) 在所述第一層與所述第二層之間的至少一個內層，其包括 40 至 100 重量%具有 0.930 至 0.970 g/cm^3 之密度及 120°C 至 135°C 範圍內之峰值熔點的聚乙烯，其中所述

聚乙烯為中密度聚乙烯或高密度聚乙烯；及 (b) 在所述膜之所述第二層之外表面上的塗料，其包括交聯聚胺基甲酸酯，其中所述塗料實質上不含異氰酸酯基。在一些實施例中，當在至少 230°F 之溫度下進行 W 摺疊測試時，所述經塗佈之膜為耐熱的，及/或在 60°下具有至少 70 個單位之光澤度。在一些實施例中，所述第一層為密封層。

【0007】 在另一態樣中，本發明提供一種經塗佈之膜，其包括 (a) 單層膜，其包括 70 至 100 重量%具有 0.930 g/cm³ 或更小之密度及小於 2.0 g/10 min 之熔融指數 (I₂) 及小於 126°C 之峰值熔點的聚乙烯；及 (b) 在膜之外表面上的塗料，其包括交聯聚胺基甲酸酯，其中所述塗料實質上不含異氰酸酯基。在一些實施例中，當在至少 230°F 之溫度下進行 W 摺疊測試時，所述經塗佈之膜為耐熱的，及/或在 60°下具有至少 70 個單位之光澤度。此類溫度範圍可在極少損害生產率之情況下，在形成填充及密封封裝方法中有助於使用此類經塗佈之膜。

【0008】 本發明之實施例亦提供由本文所揭示之經塗佈之膜形成的製品（例如枕袋式小袋、直立式小袋等）。

【0009】 此等及其他實施例更詳細地描述於實施方式中。

【圖式簡單說明】

【0010】 無

【實施方式】

【0011】 除非本文中另外規定，否則百分比為重量百分比 (wt%) 且溫度以 °C 為單位。

【0012】 如本文所使用，術語「組合物」包含構成所述組

合物之材料以及由所述組合物之材料形成之反應產物及分解產物。

【0013】 術語「包括」及其衍生詞不意欲排除任何額外組分、步驟或程序之存在，無論其是否揭示於本文中。為了避免任何疑問，除非相反陳述，否則通過使用術語「包括」，本文中所主張之所有組合物可包含任何額外添加劑、佐劑或化合物（無論為聚合的抑或其他）。相比之下，術語「主要由……組成」自任何隨後列舉之範疇中排除任何其他組分、步驟或程序，除了對可操作性而言並非必不可少的彼等者之外。術語「由……組成」排除未具體敘述或列出之任何組分、步驟或程序。

【0014】 如本文所使用，術語「聚合物」係指藉由使相同或不同類型單體聚合來製備聚合化合物。通用術語聚合物因此涵蓋術語均聚物（用於指僅由一種類型之單體製備的聚合物，應理解痕量之雜質可併入至聚合物結構中）及如下文所定義之術語互聚物。痕量雜質可併入聚合物之中及/或之內。

【0015】 如本文所使用，術語「互聚物」係指藉由至少兩種不同類型的單體之聚合來製備聚合物。通用術語互聚物因此包含共聚物（用於指由兩種不同類型之單體製備的聚合物）及由多於兩種不同類型之單體製備的聚合物。如本文所使用，術語「聚合物」係指藉由使相同或不同類型單體聚合來製備聚合化合物。通用術語聚合物因此涵蓋術語「均聚物」，其通常用於指由僅一種類型單體製備的聚合物；以及「共聚物」，其係指由兩種或更多種不同單體製備的聚合物。

【0016】 「聚乙烯」將意謂包括超過 50 重量%衍生自乙烯

單體之單元之聚合物。此包含聚乙烯均聚物或共聚物（意謂衍生自兩種或更多種共聚單體之單元）。此項技術中已知之聚乙烯的常見形式包含低密度聚乙烯（Low Density Polyethylene; LDPE）；線性低密度聚乙烯（Linear Low Density Polyethylene; LLDPE）；超低密度聚乙烯（Ultra Low Density Polyethylene; ULDPE）；極低密度聚乙烯（Very Low Density Polyethylene; VLDPE）；單點催化線性低密度聚乙烯，包括線性及實質上線性低密度樹脂（m-LLDPE）兩者；中密度聚乙烯（Medium Density Polyethylene; MDPE）；及高密度聚乙烯（High Density Polyethylene; HDPE）。此等聚乙烯材料一般在此項技術中已知；然而，以下描述可有助於理解此等不同聚乙烯樹脂中的一些之間的差異。

【0017】術語「LDPE」亦可稱為「高壓乙烯聚合物」或「高度支化聚乙烯」且定義為意謂聚合物在高壓釜或管狀反應器中在高於 14,500 psi（100 MPa）之壓力下藉由使用自由基引發劑（諸如過氧化物）部分或完全均聚或共聚（參見例如 US 4,599,392，其以引用之方式併入本文中）。LDPE 樹脂典型地具有 0.916 至 0.940 g/cm³ 範圍內之密度。

【0018】術語「LLDPE」包含使用傳統的齊格勒-納塔催化劑系統以及諸如雙金屬茂（有時稱為「m-LLDPE」）之單點催化劑、後金屬茂催化劑及受限幾何結構催化劑製得的樹脂，且包含線性、實質上線性或非均質聚乙烯共聚物或均聚物。LLDPE 含有比 LDPE 少之長鏈分支且包括實質上線性乙烯聚合物，其進一步定義於美國專利 5,272,236、美國專利 5,278,272、美國專利 5,582,923 及美國專利 5,733,155 中；均

勻支化線性乙烯聚合物組合物，諸如美國專利第 3,645,992 號中之彼等組合物；非均勻支化乙烯聚合物，諸如根據美國專利第 4,076,698 號中揭示之方法製備的彼等聚合物；及/或其摻合物（諸如 US 3,914,342 或 US 5,854,045 中揭示之彼等者）。可經由氣相、溶液相或漿液聚合或其任何組合，使用任何類型的反應器或此項技術中已知之反應器構造製得 LLDPE，其中氣相及漿料相反應器為最佳的。

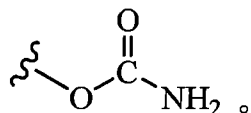
【0019】術語「MDPE」係指具有 0.926 至 0.940 g/cm³ 之密度的聚乙烯。「MDPE」典型地使用鉻或齊格勒-納塔催化劑或使用金屬茂、受限幾何結構或單點催化劑且典型地具有超過 2.5 之分子量分佈（「MWD」）。

【0020】術語「HDPE」係指具有大於約 0.940 g/cm³ 之密度的聚乙烯，其一般用齊格勒-納塔催化劑、鉻催化劑、後金屬茂催化劑或受限幾何結構催化劑製備。

【0021】「多峰」意謂特徵可在於在顯示分子量分佈之 GPC 層析圖中具有至少兩個不同峰之樹脂組合物。多峰包含具有兩個峰之樹脂以及具有超過兩個峰之樹脂。

【0022】如本文所使用，術語「聚醛」意謂含有兩個或更多個醛基之分子或其水合物或其縮醛或半縮醛，其中所述分子能夠如本文所描述起作用且能夠在本發明固化步驟期間與聚胺基甲酸酯反應以便形成本發明交聯聚胺基甲酸酯。醛基在本文中可寫為 -C(=O)H 或 -CHO。術語「聚醛」在本文中不用於意謂藉由使醛單體自聚合製得的聚合物質。

【0023】除非本文中另外指出，否則術語「胺基甲酸酯基」意謂下式之自由基結構



【0024】 如本文所使用，術語「聚胺基甲酸酯」意謂含有兩個或更多個胺基甲酸酯基（ $\text{H}_2\text{NC(O)O-}$ ）之分子，其中所述分子能夠在本發明固化步驟期間與聚醛反應以便形成本發明交聯聚胺基甲酸酯。

【0025】 如本文所使用，術語「實質上不含異氰酸酯基」或「實質上無異氰酸酯基」意謂具有按組合物中胺基甲酸酯基加異氰酸酯基之總莫耳計小於 5 莫耳百分比（mol%） -N=C=O 基團（亦即，異氰酸酯基），較佳小於 3 mol%，或更佳小於 1 mol%，且再更佳小於 0.1 mol%。

【0026】 如本文所使用，術語「交聯聚胺基甲酸酯」意謂包括兩個相鄰分子主鏈之聚合物質，所述主鏈中之每一者獨立地含有多個重複單元，各重複單元獨立地包括連接胺基甲酸酯雙自由基，或任何兩個相鄰重複單元一起包括連接胺基甲酸酯雙自由基，或其組合；其中所述相鄰分子主鏈經由連接胺基甲酸酯雙自由基之至少一個共價鍵共價鍵結在一起，從而使所述相鄰分子主鏈共價鍵結在一起以便形成單一交聯聚胺基甲酸酯分子。隨後描述連接胺基甲酸酯雙自由基。

【0027】 如本文所使用，術語「胺基甲酸酯雙自由基」意謂「 ---O---C(=O)NH--- 」基團。

【0028】 如本文所使用，「 --- 」（或根據上下文理解之末端「 - 」）指示自由基。共價鍵結相鄰分子主鏈中之每一者獨立地為直鏈或分支鏈的且獨立地含有零、一或多個環狀基團，

包含芳族基。各分子主鏈可共價鍵結至一或多個其他分子主鏈。

【0029】 如本文所使用，術語「固化」意謂經受對化學轉化有效之條件或在此類條件下化學轉化。

【0030】 如本文所使用，術語「固化溫度」意謂對使本發明環境溫度可固化組合物化學轉化成本發明交聯聚胺基甲酸酯有效的熱或冷之程度。如本文所使用，術語「交聯聚胺基甲酸酯」意謂包括兩個相鄰分子主鏈之聚合物質，所述主鏈中之每一者獨立地含有多個重複單元，各重複單元獨立地包括連接胺基甲酸酯雙自由基，或任何兩個相鄰重複單元一起包括連接胺基甲酸酯雙自由基，或其組合；其中所述相鄰分子主鏈經由連接胺基甲酸酯雙自由基之至少一個共價鍵共價鍵結在一起，從而使所述相鄰分子主鏈共價鍵結在一起以便形成單一交聯聚胺基甲酸酯分子。隨後描述連接胺基甲酸酯雙自由基。

【0031】 如本文所使用，術語「胺基甲酸酯雙自由基」意謂「·」基團。

【0032】 如本文所使用，「·」（或根據上下文理解之末端「-」）指示自由基。共價鍵結相鄰分子主鏈中之每一者獨立地為直鏈或分支鏈的且獨立地含有零、一或多個環狀基團，包含芳族基。各分子主鏈可共價鍵結至一或多個其他分子主鏈。

【0033】 如本文所使用，術語「固化」意謂經受對化學轉化有效之條件或在此類條件下化學轉化。

【0034】 如本文所使用，術語「固化溫度」意謂對使本發明環境溫度可固化組合物化學轉化成本發明交聯聚胺基甲酸

酯有效的熱或冷之程度。

【0035】 除非本文中另外指示，否則在描述本發明之態樣中使用以下分析方法：

【0036】 熔融指數：熔融指數 I_2 （或 I_2 ）及 I_{10} （或 I_{10} ）根據 ASTM D-1238 在 190℃ 下及分別在 2.16 kg 及 10 kg 負載下量測。其值以 g/10 min 為單位報導。

【0037】 密度：根據 ASTM D4703 製備用於密度量測之樣品。根據 ASTM D792，方法 B，在一小時樣品按壓內進行量測。

【0038】 藉由差示掃描量熱計（DSC）測定峰值熔點，其中將膜在 230℃ 下調節 3 分鐘，之後以每分鐘 10℃ 之速率冷卻至 -40℃ 之溫度。在膜在 -40℃ 下保持 3 分鐘之後，以每分鐘 10℃ 之速率將膜加熱至 200℃。

【0039】 術語分子量分佈或「MWD」定義為重量平均分子量與數目平均分子量之比率（ M_w/M_n ）。 M_w 及 M_n 根據此項技術中已知之方法使用習知凝膠滲透層析法（習知 GPC）測定。

【0040】 根據 ASTM D2457 測定光澤度。

【0041】 根據 ASTM 1894 測定摩擦係數。

【0042】 本文中進一步描述額外特性及測試方法。

【0043】 在一個態樣中，本發明提供一種經塗佈之膜，其包括：(a) 膜，所述膜包括 (i) 第一層，其包括 70 至 100 重量%具有 0.930 g/cm³ 或更小之密度及小於 126℃ 之峰值熔點的聚乙烯；(ii) 第二層，其包括 60 至 100 重量%具有 0.905 至 0.970 g/cm³ 之密度及 100℃ 至 135℃ 範圍內之峰值熔點的

聚乙烯；及 (iii) 在所述第一層與所述第二層之間的至少一個內層，其包括 40 至 100 重量%具有 0.930 至 0.970 g/cm^3 之密度及 120°C 至 135°C 範圍內之峰值熔點的聚乙烯，其中所述聚乙烯為中密度聚乙烯或高密度聚乙烯；及 (b) 在所述膜之所述第二層之外表面上的塗料，其包括交聯聚胺基甲酸酯，其中所述塗料實質上不含異氰酸酯基。

【0044】 在另一態樣中，本發明提供一種經塗佈之膜，其包括 (a) 膜，所述膜包括 (i) 第一層，其包括 70 至 100 重量%具有 0.930 g/cm^3 或更小之密度及小於 126°C 之峰值熔點的聚乙烯；(ii) 第二層，其包括 60 至 100 重量%具有 0.905 至 0.970 g/cm^3 之密度及 100°C 至 135°C 範圍內之峰值熔點的聚乙烯；及 (iii) 在所述第一層與所述第二層之間的至少一個內層，其包括 40 至 100 重量%具有 0.930 至 0.970 g/cm^3 之密度及 120°C 至 135°C 範圍內之峰值熔點的聚乙烯，其中所述聚乙烯為中密度聚乙烯或高密度聚乙烯；及 (b) 在所述膜之第二層之外表面上的塗料，其包括交聯聚胺基甲酸酯，其中所述塗料實質上不含異氰酸酯基，其中當在至少 230°F 之溫度下進行 W 摺疊測試時，所述經塗佈之膜為耐熱的，及/或在 60° 下具有至少 70 個單位之光澤度。

【0045】 在另一態樣中，本發明提供一種經塗佈之膜，其包括 (a) 單層膜，其包括 70 至 100 重量%具有 0.930 g/cm^3 或更小之密度及小於 2.0 g/10 min 之熔融指數 (I_2) 及小於 126°C 之峰值熔點的聚乙烯；及 (b) 在包括交聯聚胺基甲酸酯之膜之外表面上的塗料，其中所述塗料實質上不含異氰酸酯基。

在另一態樣中，本發明提供一種經塗佈之膜，其包括 (a) 單

層膜，其包括 70 至 100 重量%具有 0.930 g/cm^3 或更小之密度及小於 2.0 g/10 min 之熔融指數 (I_2) 及小於 126°C 之峰值熔點的聚乙烯；及 (b) 在所述膜之外表面上的塗料，其包括交聯聚胺基甲酸酯，其中所述塗料實質上不含異氰酸酯基，其中當在至少 230°F 之溫度下進行 W 摺疊測試時，所述經塗佈之膜為耐熱的，及/或在 60° 下具有至少 70 個單位之光澤度。

【0046】 在一些實施例中，聚胺基甲酸酯由以下各者形成：(a) 聚胺基甲酸酯，其具有平均 2.5 或更多胺基甲酸酯官能基；及 (b) 聚醛，其中所述聚醛為二醛、三醛或其縮醛或半縮醛，且其中所述聚醛包括 2 至 20 個碳原子。本文提供關於可用於本發明之各種實施例中之塗料之聚胺基甲酸酯之額外細節。在一些實施例中，所述塗料進一步包括油及蠟中之至少一者。

【0047】 在一些實施例中，經塗佈之膜為吹塑膜。在經塗佈之膜為多層吹塑膜之實施例中，第一層中之聚乙烯、第二層中之聚乙烯及至少一個額外層中之聚乙烯各自具有小於 2.0 g/10 min 之熔融指數 (I_2)。

【0048】 在一些實施例中，經塗佈之膜為鑄造膜。在經塗佈之膜為多層鑄造膜之實施例中，第一層中之聚乙烯、第二層中之聚乙烯及至少一個額外層中之聚乙烯各自具有小於 2.0 g/10 min 或更大之熔融指數 (I_2)。在一些實施例中，第一層中之聚乙烯、第二層中之聚乙烯及至少一個額外層中之聚乙烯中之一或多者可具有小於 2.0 g/10 min 之熔融指數 (I_2)。在一些實施例中，第一層中之聚乙烯、第二層中之聚乙烯及至少一個額外層中之聚乙烯中之一或多者可具有 $0.1\text{-}2.0 \text{ g/10}$

min 或 0.5-2.0 g/10 min 之熔融指數 (I_2)。

【0049】 在一些實施例中，經塗佈之膜在 60°下具有至少 85 個單位之光澤度。

【0050】 在一些實施例中，所述膜之外表面（或多層膜之層之外表面）上的塗料之量為 1 至 7 g/m²。

【0051】 在一些實施例中，在經塗佈表面上，經塗佈之膜具有 0.10 至 1.5 之動力學摩擦係數。

【0052】 在所述膜為包括兩個或更多個層之多層膜之一些實施例中，所述膜可在第一層與第二層之間包括一或多個較低密度內層，其包括 50 至 100 重量%具有 0.92 g/cm³ 或更小之密度及 90°C 至 120°C，較佳 100°C 至 115°C 範圍內之峰值熔點的聚乙烯。在所述膜為包括兩個或更多個層之多層膜之一些實施例中，所述膜可包括一或多個包括聚丙烯、基於丙烯之共聚物、環烯烴共聚物或其混合物的層。在所述膜為包括兩個或更多個層之多層膜之一些實施例中，所述膜可進一步包括阻隔層。在此類實施例中，阻隔層可包括例如聚醯胺或乙烯乙烯醇。

【0053】 本發明之實施例亦提供由本文所描述之經塗佈之膜中之任一者形成的製品。在一些此類實施例中，經塗佈之膜具有 20 至 200 微米之厚度。此類製品之實例可包含可撓性封裝，如枕袋式小袋及直立式小袋。在一些實施例中，本發明之經塗佈之膜可用於形成、填充及密封方法中以製得封裝或其他製品。

【0054】 如上文所提及，在一些實施例中，所述膜為多層膜。在此類實施例中，第一層包括 70 至 100 重量%具有 0.930

g/cm^3 或更小之密度的聚乙烯。在一些實施例中，所述第一層為表面層。70 至 100 重量% (wt%) 之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中；例如線性低密度聚乙烯之量可為 70、80 或 90 wt% 之下限至 80、90 或 100 wt% 之上限。舉例而言，第一線性低密度聚乙烯之量可為 80 至 100 wt%，或在替代方案中，70 至 90 wt%，或在替代方案中，75 至 95wt%，或在替代方案中，80 至 100 wt%。

【0055】 所述第一層中之聚乙烯具有小於或等於 0.930 g/cc (cm^3) 之密度。小於或等於 0.930 g/cc 之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中；例如聚乙烯之密度可為 0.928、0.925、0.920 或 0.915 g/cc 之上限。在本發明之一些態樣中，所述第一層中之聚乙烯具有大於或等於 0.870 g/cc 之密度。在 0.870 與 0.930 之間的所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。

【0056】 在一些實施例中，所述第一層中具有 0.930 g/cm^3 或更小之密度的聚乙烯具有 126°C 或更低之峰值熔點，較佳在 70°C 與 121°C 之間，更佳在 80°C 與 121°C 之間。

【0057】 所述第一層中具有 0.930 g/cm^3 或更小之密度的聚乙烯之熔融指數可視多種因素而定，包含膜是否為吹塑膜或鑄造膜。在所述膜為吹塑膜之實施例中，所述第一層中之聚乙烯具有小於或等於 2.0 g/10 min 之 I_2 。自 2.0 g/10 min 開始之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。舉例而言，聚乙烯可具有上限為 2.0、1.7、1.4、1.1 或 0.9 g/10 min 之熔融指數。在本發明之一特定態樣中，聚乙烯具有下限為 0.1 g/10 min 之 I_2 。自 0.1 g/10 min 開始之所有個別值及子

範圍均包含於本文中且揭示於本文中。舉例而言，所述第一層中之聚乙烯可具有大於或等於 0.1、0.2、0.3 或 0.4 g/10 min 之 I_2 。

【0058】 在其他實施例中，所述膜可為鑄造膜。在此類實施例中，所述第一層中具有 0.930 g/cm³ 或更小之密度的聚乙烯具有大於或等於 2.0 g/10 min 之 I_2 。高於 2.0 g/10 min 之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。舉例而言，聚乙烯可具有下限為 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 或 10 g/10 min 之熔融指數。在一些實施例中，用於鑄造膜應用之聚乙烯可具有 15 g/10 min 之熔融指數上限。在一些實施例中，視第一層或其他層中之其他組分而定，用於鑄造膜應用之第一層中之聚乙烯可具有小於 2.0 g/10 min 之 I_2 上限。在一些實施例中，用於鑄造膜應用之第一層中之聚乙烯可具有 0.1-2.0 g/10 min 或 0.5-2.0 g/10 min 之熔融指數 (I_2)。0.1 至 2.0 g/10 min 之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。

【0059】 可用於第一層中之具有 0.930 g/cm³ 或更小之密度的聚乙烯之實例包含線性低密度聚乙烯、聚烯烴塑性體、超低密度聚乙烯及先進聚乙烯。此類聚乙烯包含可以名稱 AFFINITY™、ELITE™ AT 及 ATTANE™ 購自陶氏化學公司 (The Dow Chemical Company) 之彼等者，包含例如 AFFINITY™ PL 1146G 聚烯烴塑性體、AFFINITY™ PL 1888 聚烯烴塑性體、ELITE™ AT 6401 先進聚乙烯、ELITE™ 5401G 先進聚乙烯及 ATTANE™ 4203 超低密度聚乙烯。

【0060】 在第一層包括 <100% 具有 0.930 g/cm³ 或更小之密度的聚乙烯之實施例中，所述第一層進一步包括一或多種

額外聚乙烯樹脂，諸如具有 0.1 至 5 g/10 min 之熔融指數的一或多種低密度聚乙烯、具有 0.930 g/cc 或更大之密度及 0.1 至 5 g/10 min 之熔融指數的一或多種線性低密度聚乙烯。

【0061】 在所述膜包括多層膜之實施例中，第二層包括 60 至 100 重量%聚乙烯。在一些實施例中，第二層為另一表面層。60 至 100 重量% (wt%) 之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中；例如聚乙烯之量可為 60、70、80 或 90 wt% 之下限至 70、80、90 或 100 wt% 之上限。舉例而言，聚乙烯之量可為 70 至 100 wt%，或在替代方案中，60 至 90 wt%，或在替代方案中，65 至 95 wt%，或在替代方案中，70 至 100 wt%。

【0062】 第二層中之聚乙烯具有 0.905 至 0.970 g/cc (cm^3) 之密度。0.910 至 0.970 g/cc 之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中；例如聚乙烯之密度可為 0.905、0.910、0.920、0.930、0.940 或 0.950 g/cc 之下限至 0.930、0.940、0.950、0.960、0.970 g/cc 之上限。在一些實施例中，聚乙烯具有 0.910 至 0.970 g/cc，較佳在 0.920 至 0.960 g/cc 之間，更佳在 0.940 至 0.960 g/cc 之間的密度。

【0063】 第二層中之聚乙烯具有 100°C 至 135°C，在一些實施例中，較佳在 121°C 與 132°C 之間，更佳在 126°C 與 132°C 之間的峰值熔點。

【0064】 第二層中之聚乙烯之熔融指數可視多種因素而定，包含膜是否為吹塑膜或鑄造膜。在所述膜為吹塑膜之實施例中，聚乙烯具有小於或等於 2.0 g/10 min 之 I_2 。自 2.0 g/10 min 開始之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本

文中。舉例而言，聚乙烯可具有上限為 2.0、1.7、1.4、1.1 或 0.9 g/10 min 之密度。在本發明之一特定態樣中，聚乙烯具有下限為 0.1 g/10 min 之 I_2 。自 0.1 g/10 min 開始之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。舉例而言，聚乙烯可具有大於或等於 0.1、0.2、0.3 或 0.5 g/10 min 之 I_2 。

【0065】 在其他實施例中，所述膜可為鑄造膜。在此類實施例中，第二層中之聚乙烯具有大於或等於 2.0 g/10 min 之 I_2 。高於 2.0 g/10 min 之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。舉例而言，第一線性低密度聚乙烯可具有下限為 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 或 10 g/10 min 之熔融指數。在一些實施例中，用於鑄造膜應用之第二層中之聚乙烯可具有至多 15 g/10 min 之 I_2 。在一些實施例中，視第二層或其他層中之其他組分而定，用於鑄造膜應用之第二層中之聚乙烯可具有小於 2.0 g/10 min 之 I_2 上限。在一些實施例中，用於鑄造膜應用之第二層中之聚乙烯可具有 0.1-2.0 g/10 min 或 0.5-2.0 g/10 min 之熔融指數 (I_2)。0.1 至 2.0 g/10 min 之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。

【0066】 可用於第二層中之聚乙烯之實例包含可以名稱 DOWLEX™ 及 ELITE™ 及 ATTANE™ 購自陶氏化學公司之彼等者，諸如 DOWLEX™ 2045G、DOWLEX™ 2038.68、ELITE™ 5111G、ELITE™ 5400G、ELITE™ 5960G 及 ATTANE™ 4203。

【0067】 在第二層包括 <100% 上文所描述之聚乙烯之實施例中，第二層進一步包括一或多種額外聚乙烯樹脂，諸如具有 0.1 至 5 g/10 min 之熔融指數之一或多種低密度聚乙烯、具有 0.930 g/cc 或更小之密度及 0.1 至 5 g/10 min 之熔融指數

的一或多種額外線性低密度聚乙烯。

【0068】 在所述膜為具有如上文所描述之第一及第二層之多層膜之實施例中，所述膜可在第一層與第二層之間進一步包括一或多個內層。在此類實施例中，內層中之至少一者可包括 40 至 100 重量%高密度聚乙烯（HDPE）及/或中密度聚乙烯（MDPE）。40 至 100 重量%（wt%）之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中；例如高密度聚乙烯之量可為 40、50、60、70、80 或 90 wt%之下限至 50、60、70、80、90 或 100 wt%之上限。舉例而言，高密度聚乙烯之量可為 50 至 100wt%，或在替代方案中，60 至 90 wt%，或在替代方案中，65 至 95 wt%，或在替代方案中，70 至 100 wt%。

【0069】 當內層包含中密度聚乙烯時，中密度聚乙烯具有 0.930 g/cc（ cm^3 ）至 0.940 g/cc 之密度。0.930 至 0.940 g/cc 之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中；例如聚乙烯之密度可為 0.930、0.935 或 0.937 g/cc 之下限至 0.935、0.937 或 0.940 g/cc 之上限。

【0070】 當內層包含高密度聚乙烯時，高密度聚乙烯具有 0.940 g/cc（ cm^3 ）至 0.970 g/cc 之密度。0.940 至 0.970 g/cc 之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中；例如聚乙烯之密度可為 0.940、0.945、0.950 或 0.960 g/cc 之下限至 0.950、0.960 或 0.970 g/cc 之上限。在一些實施例中，高密度聚乙烯具有 0.940 g/cc 或更大之密度。

【0071】 中密度聚乙烯及/或高密度聚乙烯具有 126°C 至 135°C 之峰值熔點，在一些實施例中，較佳在 126°C 與 132°C 之間，更佳在 127°C 與 132°C 之間。

【0072】 至少一個內層中之中密度及/或高密度聚乙烯之熔融指數可視多種因素而定，包含膜是否為吹塑膜或鑄造膜。在所述膜為吹塑膜之實施例中，中及/或高密度聚乙烯具有小於或等於 2.0 g/10 min 之 I_2 。自 2.0 g/10 min 開始之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。舉例而言，中及/或高密度聚乙烯可具有上限為 2.0、1.7、1.4、1.1 或 0.9 g/10 min 之密度。在本發明之一特定態樣中，中及/或高密度聚乙烯具有下限為 0.1 g/10 min 之 I_2 。自 0.1 g/10 min 開始之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。舉例而言，中及/或高密度聚乙烯可具有大於或等於 0.1、0.2、0.3 或 0.4 g/10 min 之 I_2 。

【0073】 在其他實施例中，所述膜可為鑄造膜。在此類實施例中，中及/或高密度聚乙烯具有大於或等於 2.0 g/10 min 之 I_2 。高於 2.0 g/10 min 之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。舉例而言，至少一個內層中之中及/或高密度聚乙烯可具有下限為 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 或 10 g/10 min 之熔融指數。在一些實施例中，用於鑄造膜應用之至少一個內層中之中及/或高密度聚乙烯可具有至多 15 g/10 min 之 I_2 。在一些實施例中，視內層或其他層中之其他組分而定，用於鑄造膜應用之至少一個內層中之中及/或高密度聚乙烯可具有小於 2.0 g/10 min 之 I_2 上限。在一些實施例中，用於鑄造膜應用之至少一個內層中之中及/或高密度聚乙烯可具有 0.1-2.0 g/10 min 或 0.5-2.0 g/10 min 之熔融指數 (I_2)。0.1 至 2.0 g/10 min 之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。

【0074】 可用於至少一個內層中之中及高密度聚乙烯之實例包含可以名稱 ELITE™購自陶氏化學公司之先進聚乙烯，諸如 ELITE™ 5940G 及 ELITE™ 5960G。

【0075】 在內層包括<100%上文所描述之聚乙烯之實施例中，內層進一步包括一或多種額外聚乙烯樹脂，諸如具有 0.1 至 5 g/10 min 之熔融指數的一或多種低密度聚乙烯、具有 0.930 g/cc 或更小之密度及 0.1 至 5 g/10 min 之熔融指數的一或多種線性低密度聚乙烯。

【0076】 除包括 40 至 100 重量%中及高密度聚乙烯之內層以外，在一些實施例中，所述膜可包括一或多個額外內層，其包括其他聚乙烯或聚乙烯之組合，諸如一或多種低密度聚乙烯、一或多種線性低密度聚乙烯或其組合。舉例而言，在一個實施例中，所述膜包括至少一個額外內層，其中所述額外內層包括 50 至 100 重量%具有 0.920 g/cc (cm^3) 或更小之密度的聚乙烯。自 0.920 g/cc 開始的聚乙烯密度之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中；例如聚乙烯之密度可為至 0.900、0.905、0.910、0.915 或 0.920 g/cc 之上限。可提供此類內層以例如增強膜之強度。

【0077】 至少一個額外內層中之聚乙烯之熔融指數可視多種因素而定，包含膜是否為吹塑膜或鑄造膜。在所述膜為吹塑膜之實施例中，至少一個額外層中之聚乙烯具有小於或等於 2.0 g/10 min 之 I_2 。自 2.0 g/10 min 開始之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。舉例而言，聚乙烯可具有上限為 2.0、1.7、1.4、1.1 或 0.9 g/10 min 之密度。在本發明之一特定態樣中，聚乙烯具有下限為 0.01 g/10 min 之

I₂。自 0.1 g/10 min 開始之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。舉例而言，聚乙烯可具有大於或等於 0.1、0.2、0.3 或 0.4 g/10 min 之 I₂。

【0078】 在其他實施例中，所述膜可為鑄造膜。在此類實施例中，至少一個額外內層中之聚乙烯具有大於或等於 2.0 g/10 min 之 I₂。高於 2.0 g/10 min 之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。舉例而言，聚乙烯可具有下限為 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 或 10 g/10 min 之熔融指數。在一些實施例中，用於鑄造膜應用之至少一個額外內層中之聚乙烯可具有至多 15 g/10 min 之 I₂。在一些實施例中，視內層或其他層中之其他組分而定，用於鑄造膜應用之至少一個額外內層中之聚乙烯可具有小於 2.0 g/10 min 之 I₂ 上限。在一些實施例中，用於鑄造膜應用之至少一個額外內層中之聚乙烯可具有 0.1-2.0 g/10 min 或 0.5-2.0 g/10 min 之熔融指數 (I₂)。0.1 至 2.0 g/10 min 之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。

【0079】 可用於至少一個額外內層中之具有 0.920 g/cc 或更小之密度的聚乙烯之實例包含可以名稱 DOWLEX™、ELITE™ 及 ATTANE™ 購自陶氏化學公司之彼等者，諸如 DOWLEX™ 2045G、ELITE™ 5401G 及 ATTANE™ 4203G。

【0080】 在多層膜之上述層中之任一者（但較佳在內層中）中，出於多種原因，除聚乙烯外，可包含其他聚烯烴樹脂。舉例而言，多層膜中之層可包括其他聚烯烴樹脂，諸如聚丙烯及/或環狀烯烴共聚物（例如可購自 TOPAS 先進聚合物（Advanced Polymers）之環狀烯烴共聚物，諸如 TOPAS

6013)，以在不明顯損害材料之間的相容性及潛在可循環性之情況下提供提高的硬度。在此類實施例中，額外聚烯烴樹脂可以小於 50 重量%之量提供。

【0081】 在一些實施例中，可用於本發明之經塗佈之膜中之多層膜可包括 3 個或更多個層。在一些實施例中，可用於本發明之經塗佈之膜中之多層膜可包括至多 7 個層。所述膜中之層數可視多種因素而定，包含例如多層膜之所需厚度、多層膜之所需特性、多層膜之預期用途及其他因素。

【0082】 在一些實施例中，多層膜中之一或多個層可包括一或多種添加劑。添加劑可包含（但不限於）抗靜電劑、顏色增強劑、染料、潤滑劑、填充劑（例如 TiO_2 或 CaCO_3 ）、遮光劑、晶核劑、分配劑、加工助劑、顏料、主要抗氧化劑、次要抗氧化劑、UV 穩定劑、防黏劑、助滑劑、增黏劑、阻燃劑、抗微生物劑、臭味減少劑、抗真菌劑及其組合，視特定應用之需求而定。

【0083】 在一些實施例中，視所述膜之所需用途或需求而定，所述膜可包括其他層，諸如阻隔層。舉例而言，對於一些用途，所述膜可能需要提供濕氣、光、香味/臭味及/或氧氣透過阻隔層。此類阻隔層可包含例如聚醯胺膜、乙烯乙烯醇膜、由環狀烯烴共聚物形成或併入環狀烯烴共聚物之層、併入黏土、滑石、雲母或類似材料之層及如熟習此項技術者已知的其他層。在此類實施例中，一或多個連接層可包含於所述膜中以使阻隔層黏附至聚乙烯基層。

【0084】 在一些實施例中，聚胺基甲酸酯塗料可具有阻隔特性。

【0085】 在一些實施例中，塗佈有聚胺基甲酸酯塗料之膜包括單層膜。在此類實施例中，單層膜可包括 70 至 100 重量%具有小於 0.930 g/cm^3 之密度及小於 2.0 g/10 min 之熔融指數 (I_2) 及小於 126°C 之峰值熔點的聚乙烯。70 至 100 重量% (wt%) 之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中；例如聚乙烯之量可為 70、80 或 90 wt% 之下限至 80、90 或 100 wt% 之上限。舉例而言，聚乙烯之量可為 80 至 100 wt%，或在替代方案中，70 至 90 wt%，或在替代方案中，75 至 95 wt%，或在替代方案中，80 至 100 wt%。

【0086】 所述單層中所使用之聚乙烯具有小於或等於 0.930 g/cc (cm^3) 之密度。小於或等於 0.930 g/cc 之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中；例如聚乙烯之密度可為 0.928、0.925、0.920 或 0.915 g/cc 之上限。在本發明之一些態樣中，聚乙烯具有大於或等於 0.870 g/cc 之密度。在 0.870 與 0.930 g/cc 之間的所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。

【0087】 單層中所使用之聚乙烯具有 126°C 或更低之峰值熔點，在一些實施例中，較佳在 70°C 與 121°C 之間，更佳在 80°C 與 121°C 之間。

【0088】 在一些實施例中，單層中所使用之聚乙烯之熔融指數 (I_2) 小於或等於 2.0 g/10 min 。自 2.0 g/10 min 開始之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中。舉例而言，聚乙烯可具有上限為 2.0、1.7、1.4、1.1 或 0.9 g/10 min 之密度。在本發明之一特定態樣中，聚乙烯具有下限為 0.1 g/10 min 之 I_2 。自 0.1 g/10 min 開始之所有個別值及子範圍均

包含於本文中且揭示於本文中。舉例而言，聚乙烯可具有大於或等於 0.1、0.2、0.3 或 0.4 g/10 min 之 I_2 。

【0089】 可用於根據一些實施例之單層膜中之具有 0.930 g/cc 或更小之密度、2.0 g/10 min 或更小之熔融指數 (I_2) 及 126 °C 或更小之峰值熔點的聚乙烯之實例包含可以名稱 AFFINITY™、ELITE™ AT 及 ATTANE™ 購自陶氏化學公司，諸如 AFFINITY™ PL 1146G、AFFINITY™ 1888、ELITE™ AT 6401、ELITE™ 5401G 及 ATTANE™ 4203。

【0090】 在單層膜之情況下，出於多種原因，除聚乙烯以外，其他聚烯烴樹脂可包含於單層中。舉例而言，單層可包括聚烯烴樹脂，諸如聚丙烯及/或環狀烯烴共聚物（例如可購自 TOPAS 先進聚合物之環狀烯烴共聚物，諸如 TOPAS 6013）以提供提高的硬度。在此類實施例中，額外聚烯烴樹脂可以小於 50 重量%之量提供。

【0091】 在單層包括 <100% 上文所描述之聚乙烯之實施例中，單層進一步包括一或多種額外聚乙烯樹脂，諸如具有 0.1 至 5 g/10 min 之熔融指數之一或多種低密度聚乙烯、具有 0.930 g/cc 或更小之密度及 0.1 至 5 g/10 min 之熔融指數之一或多種額外線性低密度聚乙烯。

【0092】 較佳的是，在吹塑膜或鑄造膜方法中形成的本發明之實施例中所使用之膜如此項技術中一般已知，但可使用其他方法，諸如層壓。

【0093】 本發明在所述膜之外表面上提供基於聚胺基甲酸酯之塗料。在多層膜的情況下，外表面為第二層之外表面，其包括 60 至 100 重量%具有 0.905 至 0.970 g/cm³ 之密度及 100 °C

至 135°C 範圍內之峰值熔點的聚乙烯。在單層膜的情況下，基於聚胺基甲酸酯之塗料在所述膜之外部表面中之一者上。

【0094】術語「基於聚胺基甲酸酯之塗料」用於指示在固化後，所述塗料主要包括聚胺基甲酸酯，但塗料在一些實施例中亦可包含未反應反應物（例如多元醇等）以及其他添加劑。在一些實施例中，聚胺基甲酸酯由以下各者形成：(a) 聚胺基甲酸酯，其具有平均 2.5 或更多胺基甲酸酯官能基；及 (b) 聚醛，其中所述聚醛為二醛、三醛或其縮醛或半縮醛，且其中所述聚醛包括 2 至 20 個碳原子。如下文所闡述，諸如觸發劑之其他組分可用於形成聚胺基甲酸酯之混合物中。

【0095】如上文所提及，本發明之實施例中所使用之基於聚胺基甲酸酯之塗料實質上不含異氰酸酯基，意謂此類塗料具有按組合物中胺基甲酸酯基加異氰酸酯基之總莫耳計小於 5 莫耳百分比 (mol%) -N=C=O 基團（亦即，異氰酸酯基），較佳小於 3 mol%，或更佳小於 1 mol%，且再更佳小於 0.1 mol%。在一些實施例中，交聯聚胺基甲酸酯塗料在室溫下固化。

【0096】在一些實施例中，用於形成交聯聚胺基甲酸酯之實質上無異氰酸酯多組分組合物包括聚胺基甲酸酯作為第一組分及聚醛或其縮醛或半縮醛作為第二組分，其中多成分組合物進一步包括多組分有效量的觸發劑以使得第一及第二組分在合併時形成在 0°C 至低於 80°C 之溫度下反應固化之組合物，從而形成交聯聚胺基甲酸酯，且進一步其中，當合併多組分組合物之所有組分時，所得組合物具有 7.0 或更小之 pH。第一組分及第二組分在合併且固化時形成交聯聚胺基甲酸

酯。

【0097】 較佳地，在第一組分中，聚胺基甲酸酯具有平均 2.5 或更多個，或更佳 3.0 或更多個胺基甲酸酯官能基，諸如至多 100 個，或較佳至多 20 個胺基甲酸酯官能基。

【0098】 較佳地，聚胺基甲酸酯為例如一或多種多元醇與未經取代之胺基甲酸烷基酯或脲之冷凝產物。適合的多元醇可包含例如丙烯酸、飽和聚酯、醇酸、聚醚或聚碳酸酯多元醇。更佳地，聚胺基甲酸酯具有胺基甲酸酯基及羥基，其中胺基甲酸酯基之當量於羥基官能基之當量數之比率為 1:1 至 20:1，或較佳 5.5:4.5 或更高，或較佳至多 10:1。此類比率可藉由胺基甲酸酯官能基之平均數目除以聚胺基甲酸酯中之羥基官能基之平均數目來確定。術語「聚胺基甲酸酯中之羥基官能基之平均數目」為在其由多元醇製得之後殘留在聚胺基甲酸酯中之羥基之平均數目且意謂藉由聚胺基甲酸酯之羥基滴定法以測定其羥基數目，繼而計算在由多元醇製得聚胺基甲酸酯時形成胺基甲酸酯基所反應的羥基之數目，繼而將羥基數目於多元醇中之初始羥基數目進行比較而測定的數目。

【0099】 在形成交聯聚胺基甲酸酯、其聚醛、縮醛或半縮醛之多組分組合物之第二組分中較佳具有在 25℃ 下每毫升水 0.015 至 0.20 公克聚醛，較佳至多 0.15 公克，或較佳 0.03 公克或更大之水溶性。非較佳為水可溶性更高的聚醛，諸如乙二醛或戊二醛。

【0100】 較佳地，聚醛選自 C₅ 至 C₁₁ 脂環族或芳族二醛，或更佳地，C₆ 至 C₁₀ 脂環族或芳族二醛，諸如(順式，反式)-1,4-環己烷二羧基醛、(順式，反式)-1,3-環己烷二羧基醛及其混合

物。

【0101】 在一些實施例中，在多組分組合物中，觸發劑可為具有小於 6.0 之 pK_a 之酸。

【0102】 聚胺基甲酸酯可具有平均 2.5 或更多個胺基甲酸酯基，或平均三個或更多個胺基甲酸酯基，或平均四個或更多個胺基甲酸酯基。如本文所使用，術語「胺基甲酸酯基之平均數目」假定用於形成聚胺基甲酸酯之多元醇或(聚)異氰酸酯之完全轉化且意謂如藉由凝膠滲透層析法所測定之聚胺基甲酸酯之總數目平均分子量除以用於製得胺基甲酸酯之多元醇中之羥基的數目或用於製得胺基甲酸酯（無論使用哪個）之(聚)異氰酸酯中之異氰酸酯基的數目。在醇酸的情況下，羥基的數目等於如藉由 GPC 所測定之醇酸之數目平均分子量除以醇酸之羥基當量，亦即 56,100 mg KOH/莫耳 KOH 除以 mg KOH/g 樹脂中之羥基數目。此外，聚胺基甲酸酯之數目平均分子量可藉由多元醇或聚異氰酸酯之 GPC，繼而自與脲或胺基甲酸烷基酯之反應物包含添加重量以製得聚胺基甲酸酯測定。

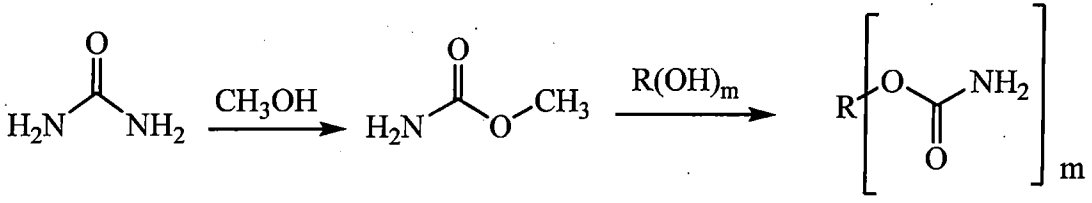
【0103】 聚胺基甲酸酯可為非環狀、直鏈或分支鏈的；環狀及非芳族的；環狀及芳族的，或其組合。在一些實施例中，聚胺基甲酸酯包括一或多種非環狀、直鏈或分支鏈聚胺基甲酸酯。舉例而言，聚胺基甲酸酯可主要由一或多種非環狀、直鏈或分支鏈聚胺基甲酸酯組成。

【0104】 較佳地，聚胺基甲酸酯主要由碳、氫、氮及氧原子組成，且更佳由碳、氫、氮及氧原子組成。再更佳地，聚胺基甲酸酯由碳、氫、氮及氧原子組成，其中各氮及氧原子

為聚胺基甲酸酯之兩個或更多個胺基甲酸酯基中之一者中之氮或氧原子。

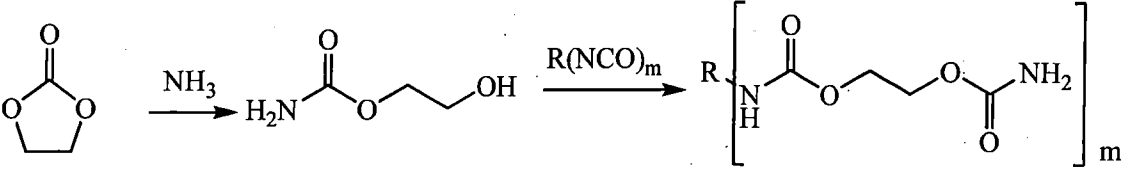
【0105】 典型地，藉由以下步驟製備聚胺基甲酸酯：(a) 使多元醇與胺基甲酸 *O*-甲酯或脲反應以得到聚胺基甲酸酯；(b) 使聚異氰酸酯與 *O*-羥基(C₂-C₂₀)烷基-胺基甲酸酯反應以得到聚胺基甲酸酯；或(c) 使 *O*-羥基(C₂-C₂₀)烷基-胺基甲酸酯與甲基丙烯酸酐反應以得到甲基丙烯酸 2-胺甲醯基烷基酯，且隨後使甲基丙烯酸 2-胺甲醯基烷基酯與丙烯酸單體聚合以得到聚胺基甲酸酯作為基於聚丙烯酸之聚胺基甲酸酯。在(a)至(c)中產生之聚胺基甲酸酯典型地將具有不同結構。此等反應物之實例在下文以圖形方式說明於各別流程(a)至(c)中：

流程 (a)：

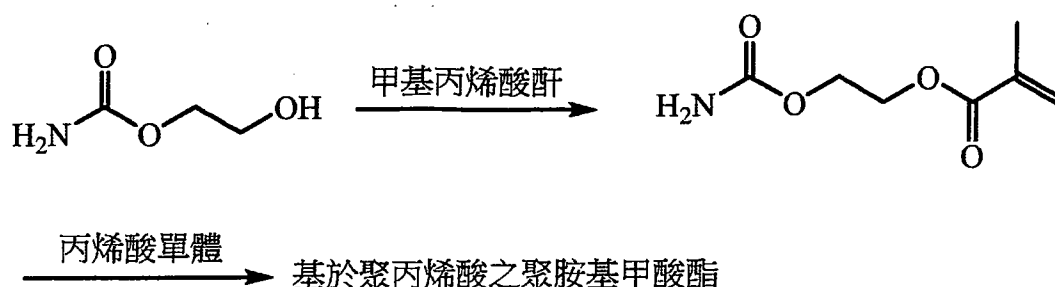


其中 *m* 如對於流程 (a) 及 R(OH)_{*m*} 所定義，其中 *m* 為 2 或大於 2。

流程 (b)：



其中 *m* 為 2 或大於 2 之整數。較佳地，*m* 為 2 至 20 之整數。在一些實施例中，*m* 為 2 或 3。流程 (c)：



其中甲基丙烯酸酐為 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})]_2\text{O}$ ，且丙烯酸單體之實例為丙烯酸、 $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$ 烷基丙烯酸（例如 (C_1) 烷基丙烯酸為甲基丙烯酸）及丙烯酸 $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$ 烷基酯（亦即，丙烯酸 $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$ 烷基酯，例如丙烯酸 (C_1) 烷基酯意謂丙烯酸甲酯）。流程(c)中未示，亦可與丙烯酸單體一起採用其他烯烴單體（例如苯乙烯），從而製備聚胺基甲酸酯作為基於聚(丙烯酸其他烯烴單體)之聚胺基甲酸酯。

【0106】 較佳地，一或多種非環狀、直鏈或分支鏈聚胺基甲酸酯中之每一者藉由使一或多種多元醇與未經取代之胺基甲酸烷基酯或脲反應製備以產生一或多種非環狀、直鏈或分支鏈聚胺基甲酸酯。適合的多元醇可為(甲基)丙烯酸多元醇（亦即，甲基丙烯酸或丙烯酸多元醇）、聚伸烷基多元醇、聚醚多元醇，例如聚(氧基伸烷基)，諸如聚(氧化乙烯)，諸如聚(乙二醇)、聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇。較佳地，聚伸烷基多元醇為聚伸烷二醇。較佳地，聚伸烷二醇為聚乙二醇或聚丙二醇。

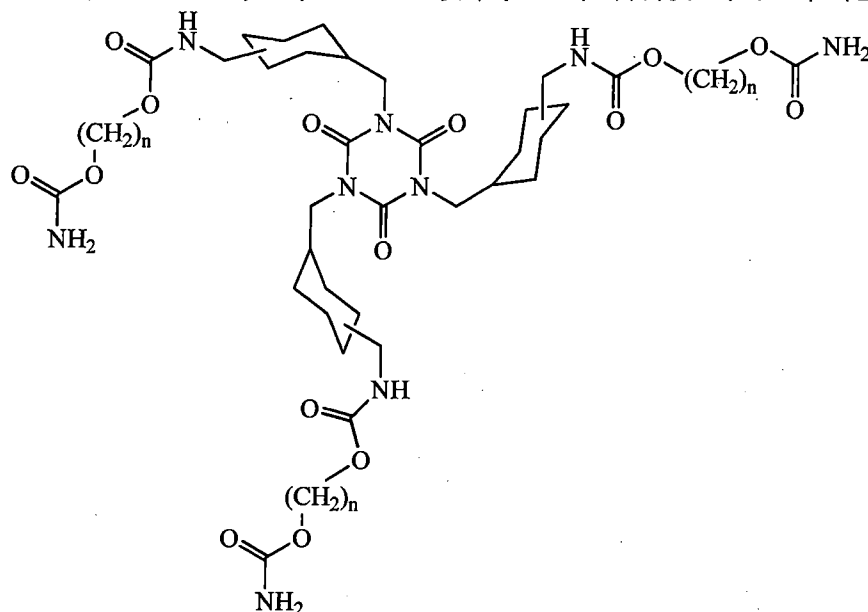
【0107】 更佳地，聚胺基甲酸酯包括一或多種環狀非芳族聚胺基甲酸酯且可主要由一或多種環狀非芳族聚胺基甲酸酯組成。

【0108】 在一些實施例中，一或多種環狀非芳族聚胺基甲酸酯中之每一者為 $\text{N},\text{N}',\text{N}''$ -三取代三聚氰酸衍生物，其中其

各取代基獨立地具有下式：

$$\text{H}_2\text{NC}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(=\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2-((\text{C}_3-\text{C}_{12})\text{環烷基})\text{CH}_2-$$

其中 n 為 2 至 20 之整數。較佳地，各 n 獨立地為 2 至 12 之整數且各伸環己基獨立地為 1,3-伸環己基或 1,4-伸環己基。更佳地， n 為 2 且 $\text{N},\text{N}',\text{N}''$ -三取代三聚氰酸為以下化合物：



【0109】 聚胺基甲酸酯實質上不含異氰酸酯。含有異氰酸酯基團之分子之存在或不存在可容易地藉由傅立葉變換紅外 (FT-IR) 光譜法或碳-13 核磁共振 (^{13}C -NMR) 光譜法測定。

【0110】 可用於形成交聯聚胺基甲酸酯塗料之關於聚胺基甲酸酯之額外資訊可見於美國專利第 8,653,174 號中，其以引用之方式併入本文中。

【0111】 關於可用於形成交聯聚胺基甲酸酯塗料之聚醛，聚醛包括一或多種環狀非芳族聚醛或一或多種芳族聚醛。舉例而言，聚醛包括具有 3 至 20 個環碳原子之一或多種環狀非芳族聚醛，且可主要由具有 3 至 20 個環碳原子之一或多種環狀非芳族聚醛組成。

【0112】 更佳地，各環狀非芳族聚醛獨立地具有 5 至 12

個環碳原子，且甚至更佳為(順式，反式)-1,4-環己烷二羧基醛與(順式，反式)-1,3-環己烷二羧基醛之混合物。

【0113】 聚醛可包括具有 2 至 16 個碳原子之一或多種非環狀、直鏈或分支鏈聚醛。

【0114】 在另一實施例中，具有 16 個或更多個碳原子之一或多種非環狀、直鏈或分支鏈聚醛中之每一者藉由使衍生自脂肪酸酯或更佳地籽油之實質上不可溶於水之含有多烯烴的化合物氫甲醯化來製備。舉例而言，具有 16 個或更多個碳原子之一或多種非環狀、直鏈或分支鏈聚醛中之每一者藉由使含有多烯烴之寡聚物或聚合物氫甲醯化來製備。較佳地，衍生自籽油之含有多烯烴之化合物為具有 48 個或更多個碳原子的含有多烯烴之脂肪酸三酸甘油酯。

【0115】 適合的環狀聚醛之實例為反式-1,3-環己烷二甲醛；順式-1,3-環己烷二甲醛；反式-1,4-環己烷二甲醛；順式-1,4-環己烷二甲醛；1,3-環己烷二甲醛與 1,4-環己烷二甲醛之混合物，較佳其 1:1 混合物；外,外-2,5-降冰片烷二甲醛；外,外-2,6-降冰片烷二甲醛；外,內-2,5-降冰片烷二甲醛；外,內-2,6-降冰片烷二甲醛；內,內-2,5-降冰片烷二甲醛；內,內-2,6-降冰片烷二甲醛產物（內及外混合物）；3-(3-甲醯基環己基)丙醛；3-(4-甲醯基環己基)丙醛；2-(3-甲醯基環己基)丙醛；2-(4-甲醯基環己基)丙醛；及環十二烷-1,4,8-三甲醛。反式-1,3-環己烷二甲醛；順式-1,3-環己烷二甲醛；反式-1,4-環己烷二甲醛；及順式-1,4-環己烷二甲醛可藉由包括使 3-環己烯-1-甲醛氫甲醯化之方法製備。1,3-環己烷二甲醛與 1,4-環己烷二甲醛之 1:1 混合物可藉由包括在狄爾斯-阿爾德反應(Diels-Alder

reaction) 中使丙烯醛與 1,3-丁二烯反應以得到 3-環己烯甲醛 (亦稱作 1,2,3,6-四氫苯甲醛) 及使 3-環己烯甲醛氫甲醯化之方法製備。外,外-2,5-降冰片烷二甲醛; 外,外-2,6-降冰片烷二甲醛; 外,內-2,5-降冰片烷二甲醛; 外,內-2,6-降冰片烷二甲醛; 內,內-2,5-降冰片烷二甲醛; 及內,內-2,6-降冰片烷二甲醛產物 (內及外混合物) 可藉由包括在狄爾斯-阿爾德反應中使丙烯醛與環戊二烯反應以得到 2-降冰片烯-5-甲醛及使 2-降冰片烯-5-甲醛氫甲醯化之方法製備。3-(3-甲醯基環己基)丙醛; 3-(4-甲醯基環己基)丙醛; 2-(3-甲醯基環己基)丙醛; 及 2-(4-甲醯基環己基)丙醛可藉由包括使乙烯基環己烯氫甲醯化之方法製備。環十二烷-1,4,8-三甲醛可藉由包括使 1,3-丁二烯三聚以得到 1,4,8-環十二碳三烯及使 1,4,8-環十二碳三烯氫甲醯化之方法製備。

【0116】 聚醛可為未封端及未受保護的或封端或受保護的。封端或受保護聚醛可藉由使未封端及未受保護聚醛與適合的封端或保護基反應形成。用於醛基之保護或封端基團之實例為亞硫酸氫鹽 (例如來自聚醛與亞硫酸氫鈉之反應物)、二氧雜環戊烷 (例如來自聚醛與乙二醇之反應物)、肟 (例如來自聚醛與羥胺之反應物)、亞胺 (例如來自聚醛與甲胺之反應物) 及噁唑啉 (例如來自聚醛與 2-胺基乙醇之反應物)。

【0117】 較佳的醛保護基為且較佳的受保護聚醛包括水合基團 ($>C(OH)_2$)、半縮醛、縮醛或亞胺。此等較佳的受保護聚醛可藉由分別使聚醛與水; 一莫耳當量烷醇 (例如甲醇或乙醇); 兩莫耳當量烷醇; 或氨或一級胺 (例如甲胺) 反應來製備。必要時, 半縮醛、縮醛或亞胺保護基可藉由去保護,

諸如水解移除以恢復聚醛之未受保護形式。舉例而言，在 US 6,177,514 B1 中教示此類醛保護或封端基團及形成及移除（亦即，去保護）。

【0118】 較佳地，聚醛在純形式下（亦即，實質上不自聚合）為穩定的，且更佳地，實質上不可溶於水且在純形式下為穩定的。

【0119】 關於可用於形成交聯聚胺基甲酸酯塗料之聚醛之額外資訊可見於美國專利第 8,653,174 號中，其以引用之方式併入本文中。

【0120】 聚胺基甲酸酯及聚醛構成可固化形成交聯聚胺基甲酸酯之多組分組合物。在一些實施例中，多組分組合物可主要由聚醛及聚胺基甲酸酯，或分別地觸發劑組成。在一些實施例中，此類組合物可為在環境溫度下可固化的且主要由聚胺基甲酸酯、聚醛及觸發劑組成。在一些實施例中，此類多組分組合物及環境溫度可固化組合物為實質上不含甲醛的且實質上不含異氰酸酯。

【0121】 較佳藉由觸發事件、觸發劑或其組合引發固化步驟。此類引發藉由開始使多組分組合物曝露於觸發事件、觸發劑或其組合；且持續此類曝露足以產生交聯聚胺基甲酸酯塗料之時間段來進行。觸發事件之一個實例為加熱。較佳地，熱量以輻射方式施加，但可使用其他手段，諸如對流或手段之組合。較佳地，觸發劑以按組合物中之固體之總重量計 0.001 wt% 至 10 wt% 多組分組合物之量使用，更佳為其 0.01 wt% 至 5 wt%，或較佳為其 0.1 wt% 至 2 wt%。觸發劑之此類量本文中稱為「有效量」觸發劑。

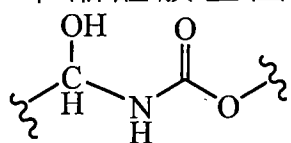
【0122】 適用於提高胺基甲酸酯基 ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$) 與醛基 ($-\text{C}(=\text{O})\text{H}$) 之反應速率的任何化合物、物質或材料可用作觸發劑。觸發劑之實例為路易斯酸 (Lewis acid) (例如三氟化硼醚化物) 及白蛋白酸 (亦即, 布氏酸 (Brønsted acid))。較佳地, 觸發劑包括特徵為具有 6 或更低之 pK_a 之白蛋白酸, 其中 pK_a 為白蛋白酸之酸解離常數之負基數-10 對數 K_a 。因此, 環境溫度可固化組合物具有 7.0 或更小之 pH , 較佳 pH 3 至 $\text{pH}<6$ 。較佳的白蛋白酸為無機白蛋白酸或有機白蛋白酸。較佳的無機白蛋白酸為磷酸或硫酸。較佳的有機白蛋白酸為羧酸、膦酸或磺酸。較佳的羧酸為乙酸、三氟乙酸、丙酸或二羧酸。較佳的膦酸為甲基膦酸。較佳的磺酸為甲磺酸、苯磺酸、樟腦磺酸; 對甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸。適合的路易斯酸固化催化劑之實例為 AlCl_3 ; 苯甲基三乙基銨氯化物 (TEBAC); $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$; $(\text{CH}_3)_2\text{BrS}^+\text{Br}^-$; FeCl_3 (例如 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); HBF_4 ; $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$; TiCl_4 ; SnCl_4 ; CrCl_2 ; NiCl_2 ; 及 $\text{Pd}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2$ 。

【0123】 觸發劑可為未負載型 (無固體載體) 或負載型的, 亦即共價鍵結至固體載體。負載型觸發試劑之實例為負載型固化催化劑, 諸如負載型催化劑, 諸如陽離子交換類型聚合物樹脂之酸 (H^+) 形式 (例如乙磺酸、2-[1-[二氟[(1,2,2-三氟乙基)氧基]甲基]-1,2,2,2-四氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟-, 與 1,1,2,2-四氟乙烯之聚合物, 以商標名 NAFION NR 50 出售 (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., 特拉華州威爾明頓 (Wilmington, DE)) 及與二乙烯基苯之乙烯基苯磺酸聚合物, 作為 AMBERLYST™ 15 (陶氏化學公司, 美國密歇根州米德

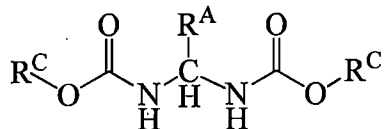
蘭 (Midland, Michigan, USA)) 出售。

【0124】 為了形成環境溫度可固化組合物，將聚醛、有效量的觸發劑及聚胺基甲酸酯混合在一起。

【0125】 交聯聚胺基甲酸酯包括多個連接胺基甲酸酯雙自由基。術語「連接胺基甲酸酯雙自由基」係指藉由聚醛之醛基或來自聚醛之醛基與聚胺基甲酸酯之胺基甲酸酯基或來自聚胺基甲酸酯之胺基甲酸酯基反應形成的分子。連接胺基甲酸酯雙自由基包括半縮醛胺基團或偕位雙(胺基甲酸酯)基團。半縮醛胺基團包括式 (I) 之雙自由基結構：



(I)。半縮醛胺基團由聚胺基甲酸酯之一個胺基甲酸酯基與聚醛之一個醛基之反應形成。偕位雙(胺基甲酸酯)基團包括式 (II) 部分：



(II)，其中 R^{A} 為聚醛（例如二醛）之殘基且 R^{C} 為聚胺基甲酸酯（例如二胺基甲酸酯）之殘基。偕位雙(胺基甲酸酯)基團由兩個胺基甲酸酯基與聚醛之一個醛基之反應形成。自聚醛與聚胺基甲酸酯之反應形成偕位雙(胺基甲酸酯)基團在酸性 pH 下進行，亦即，其中環境溫度可固化組合物之 pH 為 $\text{pH} \leq 7.0$ ，例如 pH 3 至 $\text{pH} < 6$ ；且偕位雙(胺基甲酸酯)基團之此類形成無法在鹼性 pH 下進行，亦即，其中本發明環境溫度可固化組合物之 pH 為 $\text{pH} > 7.0$ ，例如 pH 7.1 至 pH 14。典型地，兩個胺基甲酸酯基團中之一者來自一個聚胺基甲酸酯分子且兩個胺基甲酸酯基團中之另一個來自另一聚胺基甲酸酯分子（亦即，式 (G-BU) 中之各 R^{C} 來自不同

聚胺基甲酸酯分子)。交聯聚胺基甲酸酯中之連接胺基甲酸酯雙自由基的類型可容易地藉由分析型技術諸如以下技術中之一或多者鑑別：元素分析、紅外 (IR) 光譜法 (例如傅立葉變換 IR 光譜法或 FT-IR 光譜法)、質譜分析及核磁共振 (NMR) 光譜法 (例如質子-NMR 光譜法，諸如藉由觀測且整合在帶有式 (H-A) 中之 -OH 之碳原子中之每一者上的質子及帶有式 (G-BU) 中之 R^A 之碳原子中之每一者上的質子)。

【0126】 較佳地，交聯聚胺基甲酸酯包括至少一個偕位雙(胺基甲酸酯)基團。更佳地，交聯聚胺基甲酸酯包括多個偕位雙(胺基甲酸酯)基團。

【0127】 明顯地，交聯聚胺基甲酸酯可甚至在聚醛具有僅兩個醛基且聚胺基甲酸酯具有僅兩個或更多個胺基甲酸酯基時製備。此係因為聚醛之至少一個醛基能夠與兩個胺基甲酸酯基 (一個來自兩種不同相鄰聚胺基甲酸酯中之每一者) 反應，從而經由聚醛使相鄰聚胺基甲酸酯交聯以便形成前述多種偕位雙(胺基甲酸酯)基團中之一者。此類雙重反應物產生水分子作為副產物。

【0128】 偕位雙(胺基甲酸酯)基團甚至使得二醛使聚胺基甲酸酯反應且交聯，且從而形成具有二醛衍生之交聯之本發明交聯聚胺基甲酸酯。偕位雙(胺基甲酸酯)基團亦可用具有三個或更多個醛基之聚醛形成，所述聚醛具有三個或更多個醛基，從而使聚胺基甲酸酯交聯以便形成具有此類聚醛衍生之交聯之交聯聚胺基甲酸酯。

【0129】 用於形成交聯聚胺基甲酸酯塗料之多組分組合物獨立地可進一步包括一或多種額外成分。額外成分之實例

包含有機溶劑，其量為按組合物中之固體之總重量計 0.1 重量 % (wt.%) 至 ≤ 90 wt.%；脫水劑，諸如羧酸酐、羧酸鹵化物（例如乙醯氯）及磺酸鹵化物（例如甲苯磺醯氯），其量為按組合物中之固體之總重量計 0.01 wt.% 至 ≤ 10 wt.%；以及以下各者中之任一者：界面活性劑、分散劑、濕潤劑、增黏劑、紫外線（UV）光吸收劑、光穩定劑、一或多種著色劑或染料及抗氧化劑。

【0130】 適合的有機溶劑之實例為非極性或極性有機溶劑，諸如烷烴（例如 (C_6-C_{12}) 烷烴）、醚（例如 (C_2-C_{12}) 醚，例如 (C_2-C_{12}) 二烷基醚）、羧酸酯（例如 (C_2-C_{12}) 羧酸酯）、酮（例如 (C_3-C_{12}) 酮）、二級或三級羧醯胺（例如二級或三級 (C_3-C_{12}) 羧醯胺）、亞砜（例如 (C_2-C_{12}) 亞砜）或其兩種或更多種之混合物。

【0131】 較佳地，為了降低或消除組合物之適用期與塗料乾燥時間或塗料硬度或其固化後兩者之間的相關性，本發明之多組分組合物包括固化抑制劑，諸如水或一級烷醇（例如 (C_1-C_{12}) 烷醇）。固化抑制劑可用於延遲固化起始或延長固化時間長度或組合物之兩者直至固化所需時間為止，且可自組合物移除（例如藉由蒸發），從而引發其固化或提高固化速率。適合的固化抑制劑在大氣壓下具有至多 300°C ，更佳至多 250°C ，且再更佳至多 200°C 之沸點。較佳地，當固化抑制劑存在於多組分組合物中時，其以按組合物中之固體之總重量計 0.5 wt.% 至 90 wt.%，或更佳至多 60 wt.%，且再更佳至多 50 wt.% 之量存在。較佳地，固化抑制劑濃度為按組合物中之固體之總重量計至少 1 wt.%，且再更佳至少 2 wt.%。固化抑

制劑可使得組合物能夠必要時維持較長適用期（例如 14 天或更長），且隨後當需要固化時，可移除（例如藉由蒸發）以便在與除不具有固化抑制劑外相同組合物相當的固化且乾燥至可觸摸時間量中使得所得組合物能夠固化且乾燥至可觸摸，且使得其所得固化且乾燥塗層能夠展現與由除不具有固化抑制劑外相同組合物製備之固化且乾燥塗層相當的硬度程度。固化抑制劑可包含例如烷醇、水或其混合物，或更佳地，一級烷醇。較佳地，烷醇以按組合物中之固體之總重量計 0.5 wt% 至 50 wt%，或更佳至多 20 wt%，且再更佳至多 10 wt% 的濃度存在。更佳地，烷醇濃度為按組合物中之固體之總重量計至少 1 wt%，且再更佳至少 2 wt%。

【0132】 在一些實施例中，塗料可包括其他組分，諸如油及/或蠟。可用於本發明之一些實施例中之塗料的蠟之實例包含（但不限於）固體石蠟、微晶蠟、巴西棕櫚蠟、聚氟蠟、聚氟氯蠟及其組合。可用於本發明之一些實施例中之塗料的油之實例包含（但不限於）玉米油、矽油、橄欖油、芥花油、葵花油及其組合。儘管不希望受理論束縛，但咸信包含少量油及/或蠟改變塗佈有此類塗料之膜之光滑度及光澤度，以降低經塗佈之膜之黏性或降至最低，及/或以出於經塗佈之膜之預期用途提供所需動力學摩擦係數。必要時，可將蠟及/或油添加至來自適合的溶劑介質之溶液中且混合至塗料中以提供均質塗料。蠟及/或油使用量將視塗料（若存在）之固有黏性、所需光滑度或光澤度值、所使用之蠟及/或油的類型及/或最終經塗佈之膜的所需動力學摩擦係數而定。

【0133】 可使用典型地將塗料施加至膜之多種技術將塗

料施加至膜外表面，包含例如凹版塗佈、反凹版塗佈、膠版凹版塗佈、光滑輥式塗佈、簾式塗佈、噴霧塗佈、用邁爾桿 (Mayer rod) 塗佈、多輥式塗佈及柔性印刷塗佈，作為總體塗層 (100% 覆蓋度) 及圖案施加塗層 (<100% 覆蓋度)。用設備施加溶劑基及/或水基塗料及黏著劑之熟習此項技術者可容易地調適其方法以將聚胺基甲酸酯塗料施加至膜上以獲得本發明之經塗佈之膜。

【0134】 在一些實施例中，施加至膜上的塗料之量可為每平方公尺至少 1 公克。如本文所使用，藉由量測塗佈前與塗料施加且乾燥後的膜重量差值來測定塗料之量。在一些實施例中，施加至膜上的塗料之量為每平方公尺至多 7 公克。在一些實施例中，施加至膜上的塗料之量可為每平方公尺 1 至 7 公克。每平方公尺 1 至 7 公克之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中；例如塗料之量可為每平方公尺 1、2、3、4、5 或 6 公克之下限至每平方公尺 2、3、4、5、6 或 7 公克之上限。舉例而言，在一些實施例中，塗料之量可為每平方公尺 3 至 5 公克。

【0135】 本發明之經塗佈之膜之各種實施例可具有一或多種所需特性，包含例如較寬耐熱性範圍、較高光澤度、穩定的經塗佈表面上之摩擦係數及/或其他特性。在一些實施例中，本發明之經塗佈之膜具有較寬耐熱性範圍。根據本發明之一些實施例，當在至少 230°F 之溫度下進行 W 摺疊測試時，經塗佈之膜為耐熱的。如本文所使用，使用「W 摺疊測試」之膜之耐熱性測定如下。在本文中所有提及「一 W 摺疊測試」或「所述 W 摺疊測試」均係指此程序。W 摺疊測試將經塗佈

之膜摺疊成「W」形以使得存在未經塗佈表面與未經塗佈表面界面及經塗佈表面與經塗佈表面界面。將摺疊膜置放於設定在 40 psi 下、停留時間 2 秒之 Sencorp 密封機器中。溫度自低至高變化以便評估未經塗佈表面與未經塗佈表面界面密封，但經塗佈表面與經塗佈表面界面不密封所處的溫度。未經塗佈表面密封所處的溫度與經塗佈表面之間密封失敗所處的更高溫度之間的較大溫度窗為所需。起始溫度設定在 230°F 下，保持 2 秒，且隨後以 10°C 提高直至經塗佈表面與經塗佈表面界面開始損毀為止。根據 W 摺疊測試之耐熱性為經塗佈表面與經塗佈表面界面不損毀所處的最高溫度。

【0136】 在一些實施例中，當在至少 230°F 之溫度下進行 W 摺疊測試時，本發明之經塗佈之膜為耐熱的。在一些實施例中，當在至少 240°F 之溫度下進行 W 摺疊測試時，本發明之經塗佈之膜為耐熱的。在一些實施例中，當在至少 250°F 之溫度下進行 W 摺疊測試時，本發明之經塗佈之膜為耐熱的。在一些實施例中，當在至少 260°F 之溫度下進行 W 摺疊測試時，本發明之經塗佈之膜為耐熱的。當在一些實施例中至少 270°F，在一些實施例中至少 280°F，在一些實施例中至少 290°F，在一些實施例中至少 300°F，在一些實施例中至少 310°F，在一些實施例中至少 320°F，在一些實施例中至少 330°F，在一些實施例中至少 340°F，在一些實施例中至少 350°F，在一些實施例中至少 360°F，在一些實施例中至少 370°F，在一些實施例中至少 380°F，在一些實施例中至少 390°F 之溫度下進行 W 摺疊測試時，本發明之經塗佈之膜為耐熱的。在一些實施例中，當在至多 400°F 之溫度下進行 W 摺疊測試時，本發明之

經塗佈之膜為耐熱的。

【0137】 在一些實施例中，本發明之經塗佈之膜展現較高光澤度，尤其相比於未經塗佈之聚乙烯膜。在一些實施例中，當根據 ASTM D2457 量測時，經塗佈之膜在 60°下展現至少 70 個單位的光澤度。在一些實施例中，當根據 ASTM D2457 量測時，經塗佈之膜在 60°下展現至多 140 個單位的光澤度。在一些實施例中，當根據 ASTM D2457 量測時，經塗佈之膜在 60°下展現 70 至 140 個單位的光澤度。在 60°下 70 至 140 個單位之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中；例如光澤度可為 70、75、80、85 或單位之下限至 90、95 或 100 個單位之上限。舉例而言，在一些實施例中，當根據 ASTM D2457 量測時，經塗佈之膜可在 60°下展現至少 85 個單位的光澤度。在一些實施例中，當根據 ASTM D2457 量測時，經塗佈之膜在 60°下展現 85 至 100 個單位的光澤度。

【0138】 在一些實施例中，本發明之經塗佈之膜可在經塗佈表面上展現穩定摩擦係數。舉例而言，在一些實施例中，當根據 ASTM 1894 量測膜與金屬時，經塗佈表面展現 0.10 至 1.5 之動力學摩擦係數。在一些實施例中，當根據 ASTM 1894 量測膜與金屬時，經塗佈表面展現 0.10 至 0.40 之動力學摩擦係數。

【0139】 本發明之實施例亦關於由本文所揭示之經塗佈之膜中之任一者形成的製品。在一些實施例中，製品為可撓性封裝。在一些實施例中，可撓性封裝包括根據本發明之第一經塗佈之膜及根據本發明之第二經塗佈之膜。或者，可撓性封裝可由摺疊的本發明之單一經塗佈之膜形成。

【0140】 在一些實施例中，可撓性封裝呈以下中之一或多者形式：使用熟習此項技術者已知的技術，基於本文揭示內容形成的枕袋式小袋、囊袋及直立式小袋。

【0141】 可視多種因素而定選擇用於形成可撓性封裝之經塗佈之膜之厚度，所述因素包含例如可撓性封裝之尺寸、可撓性封裝之體積、可撓性封裝之含量、可撓性封裝之所需特性及其他因素。在一些此類實施例中，經塗佈之膜具有本發明之可撓性封裝中所使用的厚度，具有 20 至 200 微米之厚度。20 至 200 微米之所有個別值及子範圍均包含於本文中且揭示於本文中；例如經塗佈之膜之厚度可為 20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180 或 190 微米之下限至 30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190 或 200 微米之上限。

【0142】 適用於本發明之可撓性封裝容納的內含物之非限制性實例包含食物（飲料、湯、芝士、穀類）、液體、洗髮劑、油、蠟、潤膚劑、洗劑、保濕劑、藥劑、糊劑、界面活性劑、凝膠、黏著劑、懸浮液、溶液、酶、肥皂、化妝品、擦劑、可流動顆粒及其組合。

【0143】 現將在以下實例中詳細描述本發明之一些實施例。

實例

製備用於聚胺基甲酸酯塗料之反應物組合物

【0144】 以下實例包含塗佈有根據本發明之一實施例之聚胺基甲酸酯塗料的多層膜。此等實例中所使用之聚胺基甲

酸酯塗料由如下兩個製備反應物組合物。

製備塗料溶液

【0145】 將 29.0 公克丙烯酸聚胺基甲酸酯（可購自陶氏化學公司之 PARALOID™ EDGE 2121 樹脂）置放於速度混合器杯中。添加 30.8 公克乙酸正丁酯且在 1500 rpm 下混合 1 分鐘。將 2.0 公克乙醇及 0.34 公克催化劑（來自金實業公司（King Industries, Inc.）之 K-CURE 1040）添加至速度混合器杯中且在 1500 rpm 下混合 1 分鐘。添加 2.5 公克交聯劑（環己烷基-二甲醛）且在 1500 rpm 下最後一次混合 1 分鐘。丙烯酸聚胺基甲酸酯與二醛之交聯產生具有呈縮醛胺形式的胺基甲酸酯交聯之聚胺基甲酸酯。所得溶液包含 35 重量%固體乙酸丁酯。為了降低黏度，溶液進一步經稀釋至 20-25 重量%固體。

製備經塗佈之膜

【0146】 如下將聚胺基甲酸酯塗料施加至聚乙烯膜上。聚乙烯膜吹塑有如下表 1 中之 A/B/B/B/B/B1/C 結構之七層。

表 1

層	組分 (標稱厚度)	標稱密度 (g/cm ³)	I ₂ (g/10 min)	峰值熔融溫度 (°C)
頂層 (A)	DOWLEX™ 5075G (82%) AGILITY™ 1021 (15%) 助滑劑 (1%) 防黏劑 (2%) (0.68 密耳)	0.919 0.921	1.3 1.9	112 108
中間層 (B)	ELITE™ 5960 (2.51 密耳)	0.962	0.85	134
中間層 (B1)	ELITE™ 5400 (85%) AGILITY™ 1021 (14%) 助滑劑 (1%) (0.63 密耳)	0.961 0.921	1.0 1.9	118 108
底層 (密封) (C)	AFFINITY™ PF 1146G (95%) 助滑劑 (1%) 防黏劑 (4%) (0.68 密耳)	0.899	1.0	95

【0147】 表 1 中之百分比為按各別層之總重量計的重量百分比。聚乙烯樹脂中之每一者可購自陶氏化學公司。外層 (A) 經電暈處理。自待塗佈之輥筒切割 4-5 吋寬聚乙烯膜條帶。

【0148】 在施加之前緊接著混合上文所描述之聚胺基甲酸酯塗料溶液。使氣泡耗散 1 至 3 分鐘。在頂部僅使用雙面膠帶使膜連接至玻璃板，其中膜之經電暈處理的側面朝上。將紙巾置放在玻璃板下以採集過量塗料。將邁爾桿置放於膜頂部處。此等樣品之固體之目標塗佈重量為 3 g/m² (gsm)。基於固體百分比，選擇邁爾桿且使用下文所描述之技術量測所得塗佈重量。若塗佈重量過低，則選擇更高數目邁爾桿，以此類推。此實例中之大多數樣品使用 4 號邁爾棒（對於 31 重量%固體塗料溶液）及 6 號邁爾棒（對於 29 重量%固體塗料溶液）製備。

【0149】 將 1 至 1.5 毫升塗料溶液添加至邁爾桿下膜之頂

部。迅速向下抽出邁爾桿以塗佈所述膜之經電暈處理之側面。塗佈在緊鄰乾燥烘箱之通風櫥中進行。將濕潤塗料置放於 70-75°C 真空烘箱中 3 分鐘，使用乾冰冷卻截留器採集溶劑。抽吸約 -5 吋 Hg 之微真空，同時使針閥敞開，因為不需要完全真空。在 3 分鐘之後，將膜移出置放在線形架上冷卻。冷卻後，將膜轉移至金屬板，且用磁體固定邊緣以防止過度捲曲。在進一步測試之前，使膜在環境條件下固化 7 天。

塗佈重量

【0150】 膜上的塗料之量如下量測。用雙側膠帶將鋁箔薄片連接至玻璃板且儘可能地向下修勻。將邁爾桿置放於箔頂部處。將 1 至 1.5 毫升聚胺基甲酸酯塗料溶液施加至邁爾桿下的鋁箔之頂部。邁爾桿用於刮塗塗料溶液，且將板/箔置放於 70-75°C 真空烘箱中在約 -5 Hg 下一分鐘。時序為重要的，因為 1 分鐘時，當非吸收劑鋁箔為基板時大多數溶劑被移除，但在更長時間時，塗料過於交聯以容易地移除。將 9.70 公分 × 9.70 公分方形模板置放在經塗佈之鋁箔上，且隨後使用曲形拉絨針頭來在模板周圍鋁箔上留下凹痕。使用金屬處理剪刀沿著凹痕線切割以留出呈模板形狀之經塗佈之鋁箔片件。在四位式分析天平上稱取經塗佈之箔以獲得第一量測值 (W1)。使用乙酸乙酯或甲基乙基酮來將塗料自箔洗滌出。乾燥經洗滌鋁箔以移除殘餘溶劑。隨後再次稱取鋁箔以獲得第二量測值 (W2)。使用下式計算塗佈重量：

$$\text{塗佈重量} = \frac{K \times (W1 - W2)}{A}$$

其中 $K = 1 \times 10^6 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ 且 A 為以 mm^2 計之基板面積。在 9.70 公分 × 9.70 公分方形模板之情況下，面積 (A) 為 9409 mm^2 。

實例 1

【0151】 評估本發明之經塗佈之膜的耐熱性測試。如上文所描述製備經塗佈之膜，其中塗佈重量為約 3 g/m^2 。將經塗佈之膜之耐熱性與具有與上述相同的結構而無塗料之未經塗佈之聚乙烯膜進行比較。

【0152】 首先，如下篩選膜之潛在耐熱性。使用 TISH-200 脈衝密封器（型號 E82163）用於設定為最大值「9」之標度盤之耐熱性篩選。在此條件下，未經塗佈之聚乙烯膜將剛好熔融，在加熱棒之任一側面上產生膜之兩個片段。垂直於下拉方向將已固化至少 7 天之本發明之經塗佈之膜（如上文所描述）切割成 1 吋條帶。典型地，條帶取自膜之中間部分，遠離極頂部或底部。膜條帶環繞在自身上以使得經塗佈表面在環圈外部上且未經塗佈表面在環圈內部上。將環圈置放於密封器之加熱區域中，且向下緊緊按壓槓桿。加熱在 3 秒之後自動停止。釋放槓桿且自加熱區域移除環圈。根據熱密封件之品質指定分數。若條帶完全熔融且環圈斷裂，則指定分數為「0」。若環圈密封且黏在一起，但在移除時密封線極軟，則指定分數為「5」。若環圈密封且保持在一起且密封似乎較強，則指定分數為「10」。在此評估中，僅獲得 0 及 5 之分數，其基本上將測試還原為「通過」或「不合格」。測試各膜四次且總體分數為四個試驗之平均值。未經塗佈之膜此耐熱性篩選測試失敗，而本發明之經塗佈之膜藉由形成密封件通過測試。

【0153】 使用 W 摺疊測試進一步評估通過初始耐熱性篩選之樣品的耐熱性。在 270°F 之溫度下，本發明之經塗佈之膜

(本發明膜 1) 開始損毀。隨著未經塗佈之聚乙烯損毀或甚至開始在 230°F 下密封，且經塗佈之膜展示耐熱性改良。

實例 2

【0154】 相比於未經塗佈之膜（比較性膜 A）及比較性經塗佈之膜（比較性膜 B）的光澤度值，根據本發明之實施例之經塗佈之膜（本發明膜 1-3）的光澤度值。根據本發明之一實施例的經塗佈之膜（本發明膜 1）使用如上文所描述之塗料製備。

製備用於本發明膜 2 之塗料

【0155】 將 5.8 公克丙烯酸聚胺基甲酸酯（上文所描述）置放於玻璃瓶中。將 16.59 公克乙酸乙酯添加至小瓶中且手動搖晃直至充分混合為止。將 0.04 公克蠟（可購自沃納 G.史密斯公司（Werner G. Smith, Inc.）之 Synaceti 125）及 0.04 公克玉米油添加至小瓶中。將小瓶放置於 73°C 烘箱中 1 分鐘，自烘箱移出，且隨後手動搖晃以視覺評估溶解度。重複此方法直至蠟及油完全溶解為止。將 0.4 公克乙醇及 0.068 公克催化劑（來自金實業公司之 K-CURE 1040）添加至小瓶中且手動搖晃直至充分混合為止。將 0.5 公克交聯劑、環己烷基-二甲醛添加至小瓶中且最後一次手動搖晃小瓶直至充分混合為止。

製備用於本發明膜 3 之塗料

【0156】 將 5.8 公克丙烯酸聚胺基甲酸酯（上文所描述）置放於玻璃瓶中。將 16.59 公克乙酸乙酯與環己烷之按重量計 50/50 混合物添加至小瓶中且手動搖晃直至充分混合為止。將 0.04 公克蠟（可購自沃納 G.史密斯公司之 Synaceti 125）及 0.04 公克玉米油添加至小瓶中。將小瓶放置於 73°C 烘箱中 1

分鐘，自烘箱移出，且隨後手動搖晃以視覺評估溶解度。重複此方法直至蠟及油完全溶解為止。將 0.4 公克乙醇及 0.068 公克催化劑（來自金實業公司之 K-CURE 1040）添加至小瓶中且手動搖晃直至充分混合為止。將 0.5 公克交聯劑、環己烷基-二甲醛添加至小瓶中且最後一次手動搖晃小瓶直至充分混合為止。

【0157】 除了將本發明膜 2 之塗料施加至膜上以外，如上文所描述製備根據本發明之一個實施例的經塗佈之膜（本發明膜 2）。除了將本發明膜 3 之塗料施加至膜上以外，如上文所描述製備根據本發明之另一實施例的經塗佈之膜（本發明膜 3）。

【0158】 比較性膜 A 為如上文所描述之基底膜。比較性膜 B 包含具有包含異氰酸酯之聚胺基甲酸酯塗料的相同基底膜。以 31%固體，施加比較性膜 B 中之塗料（以 3 公克/平方公尺塗佈）且使其在環境溫度下固化至少 7 天。

【0159】 所進行的光澤度測試為使用 BYK Gardner Micro-Tri-Gloss 光澤計之 ASTM D2457。設定所述光澤計以記錄在 8 個不同位置自上而下量測之各樣品之兩種 20°及 60°光澤度，同時避免所述膜之極頂部及極底部。歸因於兩種塗料及底層聚乙烯膜中之瑕疵，光澤度變化。因此，量測在 20°及 60°下各膜樣品之平均值及標準差。量測各膜之兩種樣品（本發明膜 2 除外），且結果展示於表 2 中：

表 2

	樣品編號	20°光澤度平 均值	20°光澤度標 準差	60°光澤度平 均值	60°光澤度標 準差
比較性膜 A	1	66.8	16.0	101.1	3.0
	2	71.4	5.5	100.6	1.2
比較性膜 B	1	67.5	27.5	97.8	15.1
	2	100.0	7.3	116.1	1.5
本發明膜 1	1	84.9	13.4	108.8	1.2
	2	92.4	9.6	109.3	1.3
本發明膜 2	1	89.9	25.8	108.5	17.0
本發明膜 3	1	82.8	24.0	117.1	32.5
	2	79.7	24.4	108.2	17.0

【0160】 本發明膜之 60°光澤度與比較性膜 B（具有異氰酸酯之聚胺基甲酸酯塗料）相當，且優於比較性膜 A（未經塗佈）。20°光澤度亦相比有利。

【符號說明】

【0161】

無

申請專利範圍

1. 一種經塗佈之膜，其包括：
 - (a) 膜，所述膜包括：
 - (i) 第一層，其包括 70 至 100 重量%具有 0.930 g/cm^3 或更小之密度及小於 126°C 之峰值熔點的聚乙烯；
 - (ii) 第二層，其包括 60 至 100 重量%具有 0.905 至 0.970 g/cm^3 之密度及 100°C 至 135°C 範圍內之峰值熔點的聚乙烯；及
 - (iii) 在所述第一層與所述第二層之間的至少一個內層，其包括 40 至 100 重量%具有 0.930 至 0.970 g/cm^3 之密度及 120°C 至 135°C 範圍內之峰值熔點的聚乙烯，其中所述聚乙烯為中密度聚乙烯或高密度聚乙烯；及
 - (b) 在所述膜之所述第二層之外表面上的塗料，其包括交聯聚胺基甲酸酯，其中所述塗料實質上不含異氰酸酯基。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的經塗佈之膜，其中當在至少 230°F 之溫度下進行 W 摺疊測試時，所述經塗佈之膜為耐熱的。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的經塗佈之膜，其中所述經塗佈之膜在 60° 下具有至少 70 個單位的光澤度。
4. 如前述申請專利範圍中任一項所述的經塗佈之膜，其中所述膜之所述第一層之外表面上的塗料之量為 1 至 7 g/m^2 ，或其中在所述經塗佈表面上，所述經塗佈之膜具有 0.10 至 1.5 之動力學摩擦係數。
5. 如前述申請專利範圍中任一項所述的經塗佈之膜，其中所述聚胺基甲酸酯由以下各者形成：(a) 聚胺基甲酸酯，其

具有平均 2.5 或更多胺基甲酸酯官能基；及 (b) 聚醛，其中所述聚醛為二醛、三醛或其縮醛或半縮醛，且其中所述聚醛包括 2 至 20 個碳原子。

6. 如前述申請專利範圍中任一項所述的經塗佈之膜，其中所述膜在所述第一層與所述第二層之間包括一或多個低密度內層，其包括 50 至 100 重量%具有 0.92 g/cm^3 或更小之密度及 120°C 至 135°C 範圍內之峰值熔點的聚乙烯。
7. 如前述申請專利範圍中任一項所述的經塗佈之膜，其中所述層中之一或多者進一步包括 50 重量%或更少，較佳小於 30 重量%-之量的聚丙烯、環烯烴共聚物或其混合物。
8. 一種經塗佈之膜，其包括：
 - (a) 單層膜，其包括 70 至 100 重量%具有小於 0.930 g/cm^3 之密度及小於 2.0 g/10 min 之熔融指數 (I_2) 及小於 126°C 之峰值熔點的聚乙烯；及
 - (b) 在所述膜之外表面上的塗料，其包括交聯聚胺基甲酸酯，其中所述塗料實質上不含異氰酸酯基。
9. 一種製品，其包括如前述申請專利範圍中任一項所述的經塗佈之膜。
10. 如申請專利範圍第 9 項所述的製品，其中所述經塗佈之膜具有 20 至 200 微米之厚度。