

申請日期	1999/3/20 88.3.20
案 號	88104411
類 別	B32507/20

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

568829

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	積層薄膜
	英 文	LAMINATED FILM
二、發明 創作人	姓 名	1. 渡邊 淳 2. 秋山 聰 3. 相馬 義邦
	國 籍	1-3 皆屬日本
	住、居所	1. 千葉縣市原市千種海岸3番地 三井化學株式會社內 2-3 同上所
三、申請人	姓 名 (名稱)	三井化學股份有限公司 (三井化學株式會社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都千代田區霞が關三丁目2番5號
	代 表 人 姓 名	佐藤彰夫

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

日 本 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 案 號 : , ☒有 ☐無主張優先權
1998年 3月 26日 特 願 平 10-079110號

有關微生物已寄存於：

, 寄存日期：

, 寄存號碼：

(請先閱讀背
注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明範疇

本發明關係於一種積層薄膜，用於包裝乾性食品或藥物等等。

發明背景

乾性食品例如馬鈴薯條之零食，如餅乾、米粿和巧克力等糖果、和湯粉之類，如若吸入濕氣，食用之時即氣味低劣。尤其，多油食品，其他薯條，若曝於氧氣，即油份變質。因此，通常需要包裝材料使此等乾性食品具有良好之防濕和阻氧性質。此外，藥物因須預防吸入濕氣或氣體而致變質，亦需嚴格之包裝材料。常用之包裝材料是以擠押疊積形成之積層薄膜，含有一面層，例如由聚醯胺樹脂、聚對酞酸乙二酯樹脂或紙所構成；一聚乙烯層，原則上由高壓力製成之低密度聚乙烯構成；和一密封層，由鋁箔或諸如乙烯／甲基丙烯酸共聚物(EMAA)之酸性共聚物或一種離子鍵聚合物所構成。

如EMAA之酸性共聚物或離子鍵聚合物具有接著於鋁箔之優異性質，是習常以高壓力製成之低密度聚乙烯所無之特性，因而常被用作如上之用途。然而，酸性共聚物甚為昂貴而且有臭味的問題。再者，若用酸性共聚物以擠押疊積法生產上述積層薄膜，在樹脂改變為另一種如高壓製成之低密度聚乙烯時需要令人滿意之淨化，造成樹脂損耗的問題。

為求解決先前技術如上之問題，發明人等選用以二茂絡金屬作烯烴聚合觸媒所製成之線型低密度聚乙烯

五、發明說明(2)

(M-LLDPE)代替如EMAA之酸性共聚物或離子鍵聚合物，作為封合樹脂，並已研究M-LLDPE層對鋁箔之接著，和M-LLDPE層的熱封性質。考慮到在實際的包裝中各封合層之間的結合強度有時比封合層與鋁層之間的強度更為重要，發明人等已發現一種積層的薄膜，在熱封性質和鋁箔結合強度間所企求的平衡，所以，具有乾性食品包裝材料的優異品質。本發明已在此項發現之基礎上完成。

發明標的

本發明之目的在於提供一種以擠押疊積所形成之積層薄膜，含有由鋁箔或由鋁蒸汽澱積膜所構成之鋁層和用二茂絡金屬烯烴聚合觸媒所製成之線型低密度聚乙烯層，因而具有線型低密度聚乙烯層在鋁結合之強度和熱封性質兩方面所企求之平關係；並提供一種至少具有三層此等膜層之多層結構的積層薄膜。

發明概述

本發明之積層薄膜至少含有一鋁層(A)和疊於其一面而以擠押疊積之線型低密度聚乙烯層(B)，此種線型低密度聚乙烯層(B)是製自利用二茂絡金屬烯烴聚合觸媒所製成，且具有(i) 0.895至0.930克／立方厘米密度(d；依ASTM D 1505測定)；和(ii) 0.1至100克／10分鐘之熔體流液(MFR；依ASTM D 1238在2.16公斤負載和190℃之下測定)，

其中線型低密度聚乙烯層(B)之表面展現線型低密度聚乙烯本身自1.0至1.4原子%之氧濃度。

五、發明說明(ㄅ)

在本發明之積層薄膜中，可以在遠離線型低密度聚乙烯層(B)之外，於鋁層(A)之反面，加置一基質層(C)。

而且在本發明積層薄膜中，可以另在遠離線型低密度聚乙烯層(B)之外，於鋁層(A)之反面，依序加置一聚乙烯層(D)和一基質層(C)。

更且在本發明積層薄膜中，可以另在遠離線型低密度聚乙烯層(B)之外，於鋁層(A)之反面，依序加置一第一聚乙烯層(D)和一基質層(C)；而且可以在線型低密度聚乙烯層(B)上另予加置一第二聚乙烯層(D)。

更進一步，在本發明積層薄膜中，可以另再在遠離線型低密度聚乙烯層(B)之外，於鋁層(A)之一反面，依序另再加置一第一基質層(C)、一聚乙烯層(D)和一第二基質層(C)。

在線型低密度聚乙烯層(B)之形成中，若須利用具有熔體張力與流性間所企求之平衡性以及優異之可模塑性的線型低密度聚乙烯，則最好利用乙烯和 α -烯烴之共聚物製成，其為：

由乙烯與具有4至20個碳原子之 α -烯烴所成之共聚物，擁有：

- (i) 自0.895至0.930克／立方厘米範圍內之密度(d)；
- (ii) 自0.1至100克／10分鐘之範圍內之熔體流率(MFR)，其為測量於190℃和2.16公負載之下；
- (iii) 在190℃所測定之熔體流率(MFR，克／10分鐘)和熔體張力(MT，克)兩者可滿足如下之關係：

五、發明說明(4)

$$MT > 2.0 \times MFR^{-0.84} ;$$

(iv) 流性指數 (FI, 1/秒), 以在 190℃ 熔融聚合物之剪應力達到 2.4×10 達因/平方厘米時所展現之剪切速率予以界定, 此流性指數和熔體流率 (MFR, 克/10分鐘) 須滿足如下之關係

$$FI > 75 \times MFR;$$

(v) 在 23℃ 所測得之正-癸烷可溶解量 (W, 重量%), 此項正癸烷可溶解量與密度 (d, 克/立方厘米) 須滿足如下之關係:

若 $MFR \leq 10$ 克/10分鐘,

$$W < 80 \times \exp(-100(d-0.88)) + 0.1, \text{ 而且}$$

若 $MFR > 10$ 克/10分鐘

$$W < 80 \times (MFR-9)^{0.26} \times \exp(-100(d-0.88)) + 0.1;$$

以及

(vi) 用差示掃描熱量計所得吸熱曲線最高峰所示之溫度 (T_m , °C), 其與密度 (d, 克/立方厘米) 須滿足如下之關係:

$$T_m < 400d - 250$$

發明詳細說明

本發明之積層薄膜將詳予說明如後。

本發明之積層薄膜至少含有一鋁層 (A) 和一利用二茂絡金屬烯烴聚合觸媒所製成之線型低密度聚乙烯層 (B)。再者, 本發明之積層薄膜可以具有至少為三層之多層結構, 包括鋁層 (A) 和線型低密度聚乙烯層 (B) 之外,

五、發明說明(5)

另尚有基質層(C)和聚乙烯層(D)。

鋁層(A)

主要利用鋁箔或鋁蒸汽澱積薄膜為材料而形成鋁層(A)。

鋁箔之厚度通常在6至15微米之範圍。

用於鋁蒸汽澱積膜之基質類形基本上無特別限制，只要是有成膜能力之材料即可。例如，可為任何聚合物、紙或膠紙。

聚合可以選自例如：

烯烴聚合物如高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、乙烯／乙酸乙酯共聚物、乙烯／丙烯酸酯共聚物、乙烯／乙烯醇共聚物、離子鍵聚合、聚丙烯、聚-1-丁烯和聚-4-甲基-1-戊烯；

乙烯基聚合物如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯和聚丙烯腈；

聚醯胺如耐隆6、耐隆66、耐隆10、耐隆11、耐隆12、耐隆610和聚-間-二甲苯己二醯胺；

聚酯和聚對酞酸乙二醇酯(PET)、聚對酞酸／異酞酸乙二醇酯和聚對酞酸丁二醇酯(PBT)；

聚乙烯醇(PVA)；和

聚碳酸酯。

用此等聚合物所製之薄膜能夠具有非分子取向，或可施予單向或雙向拉伸。

線型低密度聚乙烯(B)

五、發明說明 (b)

用於形成線型低密度聚乙烯層 (B) 之線型低密度聚乙烯是一種乙烯與 α -烯烴的共聚物，獲自在二茂絡金屬烯烴聚合觸媒存在之中，使乙烯與具有 3 至 20 個碳原子 之 α -烯烴聚合。

用於與乙烯共聚合之具 3 至 20 個碳原子之 α -烯烴是選自例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯和 1-十二烯。其中以具 3 至 10 個碳原子之 α -烯烴為較佳，而具 4 至 8 個碳原子者更佳。

以上各種 α -烯烴可以單獨或合併使用。

用於本發明之線型低密度聚乙烯中，衍自乙烯之結構單元之較佳含量至少為 50 重量% 而少於 100 重量%，更佳為 75 至 99 重量%，再好者為 75 至 95 重量%，以 83 重量% 為適當。衍生自具有 3 至 20 個碳原子之 α -烯烴之結構單元，其較佳含量為不多於 50 重量%，更佳為自 1 至 25 重量%，再好者自 5 至 25 重量%，以 5 至 17 重量% 為適當。

線型低密度聚乙烯之組成通常量測於 10 毫米直徑之試管內以約 200 毫克之線型低密度聚乙烯溶解於 1 毫升之六氯丁二烯中，隨後將所產生之試樣分析出 ^{13}C NMR 光譜而予測定，其條件如測試溫度，量得之頻率，譜寬、脈衝重現週期和脈衝寬等分別為 120°C、25.05 兆赫 (MHz)、1500 赫、4.2 秒和 6 微秒。

用於本發明之線型低密度聚乙烯具有 0.895 至 0.930 克 / 立方厘米之密度 (依 ASTM D1505 量測)，較佳為 0.895

五、發明說明(7)

至 0.910 克 / 立方厘米。所用如上密度範圍之線型低密度聚乙烯可以藉由擠押疊積方法製得所企求之積層薄膜，其對鋁層 (A) 之接著和線型低密度聚乙烯層 (B) 之熱封性質，具有優異之平衡。

密度之測量是利用在 2.16 公斤負載下以 190℃ 量測熔體流率 (MFR) 時所得之擠押條，加熱於 100℃ 1 小時，冷卻 1 小時至達室溫，用密度梯度管測出已冷卻樣條而決定。

此線型低密度聚乙烯之熔體流率 (MFR，於 190℃ 在 2.16 公斤負載下依 ASTM D 1238 測定) 通常在 0.1 至 100 克 / 10 分鐘之範圍內，較佳為 1 至 50 克 / 10 分鐘，更佳為 5 至 20 克 / 10 分鐘。

以上之線型低密度聚乙烯可以產自使乙烯與具有 3 至 20 個碳原子之 α -烯烴在有二茂絡金屬烯烴聚合觸媒存在下共聚合。此觸媒亦即例如日本公開專利 6(1994)-9724、6(1994)-136195、6(1994)-136196 和 6(1994)-207057 等所述含二茂絡金屬觸媒成份之觸媒。

此二茂絡金屬觸媒通常是由二茂絡金屬觸媒成份 (a1)，含有週期表第 IV B 族中選出之過渡元素，至少有一具有環戊二烯基架構之配合基；和一有機鋁氧化合物觸媒成份 (b)，併同適當選用之粒狀支持物 (c)；一有機鋁化合物觸媒成份 (d) 和一離子化之離子化合物觸媒成份 (e) 等所構成。

用於本發明之較佳二茂絡金屬觸媒成份 (a1) 是一含有

五、發明說明(8)

週期表第IVB族過渡元素之化合物，至少含有一具有環戊二烯基架構之配合基。此過渡元素例如為如下通式所代表者：



其X代表過渡金屬原子M之價數。

M代表從週期表第IVB族中選出之過渡金屬原子。例如為銦、鈦或鉛，其中以銦為佳。

L^1 是連接於過渡金屬原子M的配合基。 L^1 所代表之配合基至少有一具有環戊二烯架構。

以上具有環戊二烯架構的連接至過渡金屬原子M之配合基 L^1 ，例如是未被取代之環戊二烯基，或被烷基如甲基、乙基、苄基、4,5,6,7-四氫苄基或芴基等所取代基。這些基又可以被鹵素原子、三烷基矽烷基等所取代。

若以上通式[I]所代表之過渡金屬化合物至少含有兩個具有環戊二烯架構之基時，其兩個有環戊二烯架構之基可以經過一伸烷基而互相連結，伸烷基如乙烯或丙烯、伸矽烷基、或被取代之伸矽烷基如二甲基伸烷基或甲基苯基伸矽烷基。

鋁環氧乙烷為用作有機鋁氧化合物觸媒成份(b)之較佳者。例如用甲基鋁環氧乙烷、乙基鋁環氧乙烷、甲基乙基鋁環氧乙烷等製成，其為通常各自具有如式 $-Al(R)O-$ 所代表之重複單元，其中R代表烷基。此等鋁環氧乙烷可以用習知方法產生。

用於製備烯烴聚合觸媒之適當粒狀支持物是由通常具

五、發明說明(9)

有約為10至300微米粒度之無機或有機化合物所構成。

較佳者為20至200微米之顆粒或粒狀固體。

較佳之無機支持物由孔性氧化物構成，其為例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 或 TiO_2 。

有機鋁化合物觸媒成份(d)，其可適合用於製備烯烴聚合觸媒者，可以選自例如三烷基鋁，其如三甲基鋁，二甲基鋁鹵化物，其如氯化二甲基鋁，和烷基鋁之倍半鹵化物，其如甲基鋁倍半氯化物。

離子化之離子鍵化合物觸媒成份(e)可以選自例如路易斯酸，其如美國專利5,321,106號所列之三苯基硼、 MgCl_2 、 Al_2O_3 和 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ；離子鍵化合物則如硼酸三苯基烯鎢四個(五氟苯基)酯；和硼烷化合物如十二硼烷和硼酸雙正丁基銨(1-十二碳基)酯。

本發明所用線型低密度聚乙烯，可以獲自共聚合乙烯與具有3至20個碳原子之 α -烯烴於有上述烯烴聚合觸媒存在之中，以氣相或液相之如漿體或溶液相在各種條件之下進行。

在本發明中，若需以具有熔體張力和流性間必要之平衡且有優異可模塑性之線型低密度聚乙烯，使成為線型低密度聚乙烯層(B)，其較佳者為利用乙烯與一種 α -烯烴製成之共聚物(線型低密度聚乙烯)，其為：

一種乙烯和具有4至20個碳原子之 α -烯烴之共聚物，具有：

(i) 0.895至0.930克/立方厘米範圍內之密度(d)；

五、發明說明(10)

(ii) 0.1至100克 / 10分鐘範圍內之熔體流率(MFR) 為在190℃負載2.16公斤下量測所得;

(iii) 在190℃量得之熔體流率(MFR, 克 / 10分鐘) 和熔體張力(MT, 克) 滿足如下之關係

$$MT > 2.0 \times MFR - 0.84;$$

(iv) 在190℃熔融聚合物之剪應力達到 2.4×10^6 達因 / 平方厘米時所展現剪切速率被界定為流性指數(FI, 1 / 秒), 此流性指數和熔體流率(MFR, 克 / 10分鐘) 滿足如下之關係;

$$FI > 75 \times MFR;$$

(v) 正-癸烷可溶解量(W, 重量%) 量測於23℃, 正-癸烷可溶量與密度(d, 克 / 立方厘米) 滿足如下之關係;

若 $MFR \leq 10$ 克 / 10分鐘時,

$$W < 80 \times \exp(-100(d-0.88)) + 0.1, \text{ 又}$$

若 $MFR > 10$ 克 / 10分鐘時,

$$W < 80 \times (MFR - 0.26) \times \exp(-100(d-0.88)) + 0.1;$$

及

(vi) 用差示掃描熱量計所得吸熱曲線最高峰所展現之溫度(T_m , °C), 此溫度與密度(d, 克 / 立方厘米) 滿足如下之關係:

$$T_m < 400d - 250$$

在此乙烯 / α -烯烴共聚物中, 衍生自乙烯之結構單元含量為自65至99重量%, 較佳自70至98重量%, 更佳

五、發明說明(11)

自 75 至 96 重量 %。衍生自具有 4 至 20 個碳原子之 α -烯烴之結構單元之含量為自 1 至 35 重量 %，較佳為自 2 至 30 重量 %，更佳為自 4 至 25 重量 %。

用於其中之具 4 至 20 個碳原子之 α -烯烴是選自例如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和 1-二十碳烯。

此乙烯 / α -烯烴共聚物具有 0.895 至 0.930 克 / 立方厘米之密度（依 ASTM D 1505 量測），較佳為 0.895 至 0.910 克 / 立方厘米。

此乙烯 / α -烯烴共聚物之熔體流率（依 ASTM D 1238 在 190℃ 於 2.16 公斤負載下量測所得）在 0.1 至 100 克 / 10 分鐘之範圍內，較佳為 1 至 50 克 / 10 分鐘，更佳為 5 至 20 克 / 10 分鐘。

此乙烯 / α -烯烴共聚物在 190℃ 測得之熔體流率（MFR，克 / 10 分鐘）與熔體張力（MT，克）滿足如下之關係：

$$MT > 2.0 \times MFR - 0.84,$$

$$\text{較佳者 } MT > 2.2 \times MFR - 0.84, \quad \text{且}$$

$$\text{更佳者 } MT > 2.5 \times MFR - 0.84。$$

此乙烯 / α -烯烴共聚物就分子量之觀點展現高的熔體張力和良好的可模塑性。

再者，用於本發明之乙烯 / α -烯烴共聚物具有在 190℃ 熔融聚合物之剪應力達到 2.4×10^6 達因 / 平方厘米時所界定流性指數（FI，1 / 秒），此流性指數與熔體流率

五、發明說明(12)

(MFR, 克 / 10分鐘) 滿足如下之關係：

$$FI > 75 \times MFR$$

較佳者 $FI > 80 \times MFR$, 且

更佳者 $FI > 85 \times MFR$ 。

通常, 具有狹窄組成分佈之乙烯 / α -烯烴共聚物且具有狹窄的分子量分佈, 使其流性降低, 因而顯示低的FI。用於本發明之乙烯 / α -烯烴共聚物, 其FI和MFR滿足如上之關係, 使低應力被維持至高的剪切速率, 因此確保優良之可模塑性。

用於本發明之乙烯 / α -烯烴共聚物, 在23℃測得之正-癸烷可溶解含量(W, 重量%), 與密度(d, 克 / 立方厘米) 滿足如下之關係：

當 $MFR \leq 10$ 克 / 10分鐘,

$$W < 80 \times \exp(-100(d-0.88)) + 0.1$$

較佳者 $W < 60 \times \exp(-100(d-0.88)) + 0.1$, 而

更佳者 $W < 40 \times \exp(-100(d-0.88)) + 0.1$; 而

當 $MFR > 10$ 克 / 10分鐘時,

$$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d-0.88)) + 0.1。$$

以上具有小的正癸烷可溶含量之乙烯 / α -烯烴共聚物能夠表現狹窄的組成分佈。

用於本發明之乙烯 / α -烯烴共聚物具有在用微分掃描熱量計(DSC)所得吸熱曲線最高峰所展示之溫度(T_m , °C), 此溫度和密度(d, 克 / 立方厘米) 滿足如下之關係：

五、發明說明 (13)

$$T_m < 400 \times d - 250,$$

$$\text{較佳者 } T_m < 450 \times d - 297,$$

$$\text{更佳者 } T_m < 500 \times d - 344, \text{ 且}$$

$$\text{以 } T_m < 550 \times d - 391 \text{ 為適宜。}$$

以上乙烯 / α -烯烴共聚物之溫度 T_m 就密度之觀點而言為較低，使乙烯 / α -烯烴共聚物顯示比未能滿足如上關係之乙烯 / α -烯烴共聚物顯示優異的熱封性質，即使兩者之密度相同。

此乙烯 / α -烯烴共聚物可以產生自例如乙烯與具有 4 至 20 個碳原子之 α -烯烴共聚合於有烯烴聚合觸媒存在之中，使所得聚合物具有 0.895 至 0.930 克 / 立方厘米之密度。烯烴聚合觸媒是選自：

(a2) 一種週期表之第 IV B 族過渡金屬之化合物，含有一個雙配位之配合基，包含兩個選自特定之節基和從中取代而衍生之基，此兩基透過一個介質而互相鍵結，此介質為較低之伸烷基；或為一種在週期表之第 IV B 族過渡金屬之化合物，含有特定之已被取代之環戊二烯基作為配合基，

(b) 一種有機鋁氧化合物，和

(c) 一種粒狀支持物，適當合併

(d) 一種有機鋁化合物。

如上之烯烴聚合觸媒與其各別之觸媒成份將予說明如後。

上列之化合物 (a2)，亦即週期表中第 IV B 族之過渡金

五、發明說明 (14)

屬之化合物 (下文可稱為「成份(a2)」) , 例如下式所代表之過渡金屬化合物 :



其中 M 代表一過渡金屬原子 , 選自週期表第 IV B , 而 L^2 代表一結合於過渡金屬原子之配合基。至少有兩個配合基 L^2 被環戊二烯基所取代 , 各有 2 至 5 個取代基 , 僅選自甲基和乙基 , 且配合基 L^2 除被取代之環戊二烯基外為具有 1 至 12 個碳原子之烴基、烷氧基、芳氧基、鹵原子、三烷基矽烷基或氫原子。X 為過渡金屬原子 M 之價數。

在上式 [II] 中 , M 代表一過渡金屬原子 , 選自週期表之第 IV B 族。例如銦、鈦或鉛。其中以銦為佳。

L^2 代表連結至過渡金屬原子 M 之配合基 , 至少有兩個由 L^2 代表之此種配合基被環戊二烯基所取代 , 各有 2 至 5 個取代基 , 僅只選自甲基和乙基。各個配合基可為相同或互異。在各個取代之環戊二烯基中 , 以具有 2 或 3 個取代基之環戊二烯基為佳 , 二取代之環戊二烯基為較佳 , 而 1,3-二取代之環戊二烯基為特佳。各取代基可為相同或互異。

在如上之式 [II] 中 , 連結至過渡金屬原子之配合基 L^2 , 除被取代之環戊二烯基外 , 為一種具有 1 至 12 個碳原子之烴基、一種烷氧基、芳氧基、鹵原子、三烷基矽烷基或氫原子。

具有 1 至 12 個碳原子之烴基 , 例如為一種烷基、環烷

五、發明說明 (15)

基、芳香基或芳烷基。更特定而言，為例如一種烷基，其如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、辛基、2-乙基己基或癸基；一種環烷基，其如環戊基或環己基；一種芳香基，其如苯基或甲苯基；或一種芳烷基，其如苯甲基或萘基。

烷氧基例如為甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、己氧基或辛氧基。

芳氧基例如為苯氧基。

鹵素原子為氟、氯、溴、或碘。

三烷基矽烷基例如為三甲基矽烷基、三乙基矽烷基或三苯基矽烷基。

式 [II] 所代表之過渡金屬化合物之實例，包括：

二氯化雙（二甲基環戊二烯基）鋅、二氯化雙（二乙基環戊二烯基）鋅、二氯化雙（甲基乙基環戊二烯基）鋅、二氯化雙（二甲基乙基環戊二烯基）鋅、二溴化雙（二甲基環戊二烯基）鋅、甲氧氯化雙（二甲基環戊二烯基）鋅、乙氧氯化雙（二甲基環戊二烯基）鋅、丁氧氯化雙（二甲基環戊二烯基）鋅、二乙氧氯化雙（二甲基環戊二烯基）鋅、甲基氯化雙（二甲基環戊二烯基）鋅、二甲基雙（二甲基環戊二烯基）鋅、苯甲基氯雙（二甲基環戊二烯基）鋅，二苯甲基雙（二甲基環戊二烯基）鋅、苯基氯雙（二甲基環戊二烯基）鋅、和氫氯化雙（

五、發明說明 (16)

二甲基環戊二烯基) 鋯。

在以上各例中，被取代之環戊二烯基環包括 1,2-和 1,3-雙取代的環戊二烯基環，而三取代之環戊二烯基環包括 1,2,3-和 1,2,4-三取代環戊二烯基環。在本發明中，過渡金屬化合物可以利用鈦或鉛金屬代替以上各種鋯化合物之鋯金屬。

在此等如式 [II] 所代表之過渡金屬化合物中，二氯化雙 (1,3-二甲基環戊二烯基) 鋯、二氯化雙 (1,3-二乙基環戊二烯基) 鋯和二氯化雙 (1-甲基-3-乙基環戊二烯基) 鋯為特佳。

有機鋁氧化合物 (b) (下文可稱為「成份 (b)」) 可以是任何通常可溶於苯之鋁環氧乙烷、或不溶於苯之有機鋁氧化合物，如日本公開專利 2(1990)-276807 所揭示。

一般的鋁環氧乙烷可以產自例如以下述有機鋁化合物與水接觸，其如吸收水、結晶水、冰或水蒸汽，或使如下所述之有機鋁化合物與有機氧化錫作用。

粒狀支持物 (C) (下文可稱為「成份 (C)」) 可以是顆粒狀或粒狀固體，由無機或有機化合物構成，具有 10 至 300 微米之粒度，較佳為 20 至 200 微米。

較佳之無機化合物支持物包括一種多孔性氧化物，其如選自 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 和其間之混合物，例如 SiO_2 / MgO 、 SiO_2 / Al_2O_3 、 SiO_2 / TiO_2 、 SiO_2 / V_2O_5 、 SiO_2 / Cr_2O_3 和 SiO_2 / TiO_2 / MgO 。其中，主要

五、發明說明 (17)

各氧化物至少有一選自包括 SiO_2 和 Al_2O_3 者為較佳。

以上各無機氧化物可以含少量無害之碳酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽或氧化物成份如 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 或 Li_2O 。

雖然各無機化合物粒狀支持物之性質隨類形和生產程序之不同而有異，適合用於本發明之粒狀支持物較佳者為具有 50 至 1000 米²/克之比表面積，更佳者有 100 至 700 米²/克；而孔容積為 0.3 至 2.5 厘米³/克。粒狀支持物依需要在使用前被燒結於 100 至 1000℃，較佳為 150 至 700℃。

另外，有機化合物支持物例如為一種(共)聚合物，主要組成單元為具有 2 至 14 個碳原子之 α -烯烴，其如乙烯、丙烯、1-丁烯或 4-甲基-1-戊烯；或一種主要由乙烯基環己烷或苯乙烯構成之聚合物或共聚物。

用於乙烯/ α -烯烴共聚物之生產之烯烴聚合觸媒可以製自上列各成份(a2)、(b)和(c)，視需要可以使用有機鋁化合物(d)於製備之中。

視需要而使用之有機鋁化合物(d)(下文可稱為「成份(d)」)可以用例如如下之通式所代表者：



其中 R^1 代表具有 1 至 12 個碳原子之烴基，X 代表一個鹵素原子或一個氫原子，而 n 為 1 至 3。

在通式 [III] 中， R^1 代表具有 1 至 12 個碳原子之烴基

五、發明說明 (18)

，例如一種烷基、環烷基或芳香基。更特定者，其為例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、異丁基、戊基、己基、辛基、環戊基、環己基、苯基或甲苯基。

適用之有機鋁化合物之特定實例包括：

三烷基鋁，其如三甲基鋁、三乙基鋁、三異丙基鋁、三異丁基鋁、三辛基鋁和三-2-乙基己基鋁；

烯基鋁，其如異戊間二烯鋁；

二烷基鋁，其如氯化二甲基鋁、氯化二乙基鋁、氯化二異丙基鋁、氯化二異丁基鋁和溴化二甲基鋁；

倍半鹵化烷基鋁，其如倍半氯化甲基鋁、倍半氯化乙基鋁、倍半氯化異丙基鋁、倍半氯化丁基鋁和倍半溴化乙基鋁；

二鹵化烷基鋁，其如二氯化甲基鋁、二氯化乙基鋁、二氯化異丙基鋁和二溴化乙基鋁；以及

氫化烷基鋁，其如氫化二乙基鋁和氫化二異丁基鋁。

而目，所用有機鋁化合物(d)可以由如下通式所代表之化合物製成：



其中 R^1 代表與用於通式 [III] 相同之烴基；

Y 代表如後各式之基： $-OR^2$ 、 $-OSiR^3_3$ 、 $-OAlR^4_2$ 、 $-NR^5_2$ 、 $-SiR^6_3$ 或 $-N(R^7)AlR^8_2$ ；

n 為 1 至 2

R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^8 各代表例如一個甲基、乙基、異丙基、異丁基、環己基或苯基；

五、發明說明 (19)

R^5 代表例如一個氫原子，一個甲基、乙基、異丙基、苯基或一個三甲基矽烷基；且

R^6 和 R^7 各代表例如一個甲基或乙基。

在此等有機鋁化合物中，由式 $R^1_n Al(OAlR^4_2)_{3-n}$ 所代表之化合物，例如下式 $(C_2H_5)_2 AlOAl(C_2H_5)_2$ 和 $(異-C_4H_9)_2 AlOAl(異-C_4H_9)_2$ 等所代表之化合物為較佳。

在如上通式 [Ⅲ] 和 [Ⅳ] 所代表之有機鋁化合物中，以如通式 $R^1_3 Al$ 所代表者為較佳。其中之 R^1 為異烷基者為特佳。

在乙烯 / α -烯烴共聚物之生產中，是用由以上各成份 (a2)、(b) 和 (c)，以及適當選用之成份 (d) 共同接觸而製備之觸媒。

此項成份接觸可以進行於一種惰性烴溶劑中。用於觸媒製備之惰性烴溶劑可以選自例如脂肪族烴，其如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二碳烷和煤油；脂肪族環烴之如環戊烷、環己烷和甲基環戊烷；芳香族烴之如苯、甲苯和二甲苯；鹵化烴之如氯乙烯、氯苯和二氯甲烷；以及其間之混合物。

用於生產乙烯 / α -烯烴共聚物之觸媒可以是一種預聚合觸媒，其係得自在有以上各成份 (a3)、(b) 和 (c) 以及適當擇用之成份 (d) 等存在下使烯烴預聚合。此預聚合作用可以進行於將烯烴導入於惰性烴溶劑而在有上述各成份 (a2)、(b) 和 (c) 以及適當擇用之成份 (d) 等之存

五、發明說明(20)

在之中。

上述乙烯或具有4至20個碳原子之 α -烯烴可以被提出作為用於預聚合作用之烯烴。尤其是乙烯或者乙烯與 α -烯烴之結合使被用於聚合反應為較佳。

預聚合作用可以進行於批式方法和連續方法兩者。另外，預聚合作用可以進行於減壓、正常壓力或超越大氣壓力之任一狀況。在預聚合反應中，較好是使預聚物在苯烷中測定於135℃之固有黏度 $[\eta]$ 至少為0.2至至少7公升/克，尤其是0.5至5公升/克者為佳，產生於使氫出現於預聚合反應中。

乙烯/ α -烯烴共聚物是獲自乙烯和如上所述具有4至20個碳原子之 α -烯烴共聚合於有上述烯烴聚合觸媒或預聚觸媒存在之中。

在本發明中，乙烯/ α -烯烴之共聚合反應可以進行於氣相或漿體液相之中。

在進行漿體聚合作用時，惰性烴可以被用作溶劑，或是以烯烴本身作為溶劑。

用作在漿體聚合作用中的惰性烴溶劑可以選自例如脂肪族烴，其如丁烷、異丁烷、戊烷、己烷、辛烷、癸烷、十二碳烷、十六碳烷和十八碳烷；脂環類烴之如環戊烷、甲基環戊烷、環己烷和環辛烷；芳香族烴如苯、甲苯和二甲苯；以及石油餾份如汽油、煤油和輕油。在此等惰性烴溶劑中，脂肪族烴、脂環類烴和石油餾份為較佳。

五、發明說明(21)

在實際之漿體聚合作用或氣相聚合程序中，上述烯烴聚合觸媒或預聚觸媒之較佳用量，以在聚合反應系統中過渡金屬原子之濃度計算，以 10^{-6} 至 10^{-3} 克原子／升為佳，更佳為 10^{-7} 至 10^{-4} 克原子／升。

在此聚合作用中，有機鋁氧化合物及／或有機鋁化合物(d)，如同成份(b)可以被加至反應系統之中。在聚合作用中，屬於有機鋁氧化合物和有機鋁化合物之鋁原子(A1)，對屬於過渡金屬化合物(a2)之過渡金屬原子(M)之原子比(A1/M)為在5至300之範圍內，較佳為10至200，更佳為15至150。

聚合作用溫度在進行漿體聚合程序時，通常在 -50 至 100°C 之範圍內，較佳為 0 至 90°C ；在進行氣相聚合程序時通常為在 0 至 120°C 範圍內，較佳為 20 至 100°C 。

聚合作用通常進行於超出大氣壓力之情況下，其範圍為自大氣壓至 100 公斤／平方厘米，較佳為 2 至 50 公斤／平方厘米。聚合作用可以進行於批式、半連續式和連續式等程序之任何一種。

另外，聚合作用可以進行於至少兩個階段而用互相不同之反應條件。

在本發明中，上述線型低密度聚乙烯可以視需要加入習用之添加物，其如滑劑、抗阻劑、抗靜電劑、耐候穩定劑、耐熱穩定劑、抗霧劑、顏料、染料或填料，其用量須不妨礙本發明目的。

在本發明之積層薄膜中，線型低密度聚乙烯層(B)之

五、發明說明 (22)

厚度通常在 10 至 50 微米範圍內，較佳為 15 至 30 微米。

雖然線型低密度聚乙烯層 (B) 通常被用作一封合層，也可以用作積層薄膜之中間層。

基質層 (C)

本發明積層薄膜可以包含一基質層 (C)。用於基質層 (C) 之基質類型並無特別限制，只須是一種具有形成薄膜能力之材料即可。例如可以用任何聚合物、紙或膠膜。定著塗複劑之如氨基甲酸酯型者可被施加於基質層 (C) 之表面。

此種聚合物可以選自例如：

烯烴聚合物，其如高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、乙烯／乙酸乙烯酯共聚物、乙烯／丙烯酸酯共聚物、乙烯／乙醇共聚物、非離子鏈聚合物、聚丙烯、聚-1-丁烯和聚丙烯腈；

聚醯胺類如耐隆 6、耐隆 66、耐隆 10、耐隆 11、耐隆 12、耐隆 610 和聚-間-己醯苯二甲胺；

聚酯類如聚對酞酸乙二醇酯 (PET)、聚對酞酸／異酞酸乙二醇酯和聚對酞酸丁二醇酯 (PBT)；

聚乙烯醇 (PVA)；和

聚碳酸酯。由此等聚合物製成之薄膜可以為無分子取向，或可依單軸或雙軸拉伸取向。此薄膜之表面可以用聚偏二氯乙烯塗覆，或用蒸汽澱積法將鋁等金屬材料或矽設置。

若用紙作為基質，在其與聚乙烯層 (D) 相接觸面之反

五、發明說明(23)

面，可以用上述聚合物塗覆，或用上述聚合物之薄膜疊積。

在本發明積層薄膜中，包裝材料(C)之厚度通常為在10至30微米範圍內，較佳為12至15微米。

聚乙烯層(D)

在本發明之積層薄膜中，聚乙烯層(D)可以疊積於鋁層(A)、線型低密度聚乙烯層(B)或基質層(C)等之表面上。主要是以高壓法製成之低密度聚乙烯用於形成聚乙烯層(D)。此以高壓法製成之低密度聚乙烯是在高壓力下用自由基聚合觸媒使乙烯聚合而產生者。視需要而定，乙烯可以與小量之其他乙烯基單體共聚合。

用於本發明以高壓製成之低密度聚乙烯通常具有0.915至0.935克／立方厘米之密度(依ASTM D 1505量測)，較佳為0.915至0.925克／立方厘米。密度如上述範圍之高壓製成之低密度聚乙烯之擠押積層可加工性甚為優異。密度之測定是對在190℃以2.16公斤負載量測熔體流率(MFR)時所得擠押片條加熱於100℃歷1小時，而後經過1小時冷卻至室溫，用密度梯度管量測已冷卻片條之密度。

此以高壓製成之低密度聚乙烯之熔體流率(MFR，依ASTM D 1238於190℃在2.16公斤負載下量測)為在1至70克／10分鐘之範圍內，較佳為3至25克／10分鐘。熔體流率在上述範圍內之高壓製成低密度聚乙烯在擠押疊積的可加工性甚佳。

五、發明說明 (24)

除了上述高壓製成之低密度聚乙烯以外，用習知之烯烴聚合觸媒如 Ziegler 和二茂絡金屬烯烴聚合觸媒所生產之線型低密度聚乙烯也可製成聚乙烯層(D)。此種線型低密度聚乙烯和至少一種 α -烯烴的共聚物。此 α -烯烴至少具有 4 個碳原子，較佳有 5 至 8 個碳原子，而且選自例如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯和 4-甲基-1-戊烯。

關於線型低密度聚乙烯之乙烯對 α -烯烴共單體比率，衍生自乙烯之結構單元之比率較佳在自 85 至 99.5 莫耳 % 範圍內，更佳自 90 至 99.0 莫耳 %。衍生自至少具有 4 個碳原子之 α -烯烴之結構單元之比率較佳為在 0.5 至 15 莫耳 % 範圍內，更佳為自 1.0 至 10 莫耳 %。

線型低密度聚乙烯之密度（依 ASTM D 1505 測定）通常在 0.890 至 0.930 克 / 立方厘米之範圍內，較佳為 0.910 至 0.925 克 / 立方厘米。密度在如上範圍之線型低密度聚乙烯有優異的擠押疊積可加工性和對於定著塗覆層の間層接著性。

此線型低密度聚乙烯之熔體流率（MFR，依 ASTM D 1238 量測於 190℃ 和 2.16 公斤負載之下）通常在 1 至 50 克 / 10 分鐘之範圍內，較佳為 5 至 40 克 / 10 分鐘，更佳為 7 至 20 克 / 10 分鐘，其熔體流率在上述範圍內之線型低密度聚乙烯具有優異之流性（可擠押性）。

由以上高壓製低密度聚乙烯（HP-LDPE）和線型低密度聚乙烯（L-LDPE）摻混所構成之樹脂組成物可被用作聚乙

五、發明說明 (25)

烯層 (D) 。 HP-LDPE / L-LDPE 之摻混重量比通常在 70 / 30 至 40 / 60 範圍內，較佳為 65 / 35 至 50 / 50。

再者，中密度聚乙烯和高密度聚乙烯可以用於聚乙烯層 (D) 之中。

在生產至少具有三層之多層結構積層薄膜之中，包含疊積於用上述二茂絡金屬烯烴聚合觸媒製成之線型低密度聚乙烯層 (B) 上之聚乙烯層 (D)，若以用二茂絡金屬烯烴聚合觸媒所製之線型低密度聚乙烯作為構成聚乙烯層 (D) 的聚乙烯時，最好所用線型低密度聚乙烯之性質，與構成線型低密度聚乙烯層 (B) 所用線型低密度聚乙烯之性質不同；或是改變線型低密度聚乙烯之組成，例如添加物之類型或用量。

此種樹脂組成物可以視需要以習用添加物加入，其如滑劑、抗阻劑、抗靜電劑、抗霧劑、顏料、染料或填料，其用量應不妨礙本發明之目的。

此種樹脂組成物是以習用技術將上述高壓製低密度聚乙烯和線型低密度聚乙烯和適當選用上述添加物共同施予摻混或熔融捏混而完成。

如此製得之樹脂組成物，其熔體流率 (MFR，依 ASTM D 1238 在 190℃ 於 2.16 公斤負載下量測) 通常在 1 至 50 克 / 10 分鐘之範圍內，較佳為 3 至 20 克 / 10 分鐘。樹脂組成物之密度 (依 ASTM D 1505 測定) 通常在 0.900 至 0.930 克 / 立方厘米之範圍內，較佳為 0.910 至 0.925 克 / 立方厘米。此種樹脂組成物之擠押疊積可加工性 (高

五、發明說明 (26)

速鋪展性和內彎) 均為優異。

在本發明之積層薄膜中，聚乙烯層(D)之厚度通常在5至10微米範圍內，較佳為10至30微米。

積層薄膜

本發明之積層薄膜至少含有鋁層(A)和線型低密度聚乙烯層(B)，以及選擇性併同基質層(C)和另加之聚乙烯層(D)，以擠押疊積法集積而成。

關於至少具有三層之多層結構積層薄膜，其為以多層加於含有鋁層(A)和線型低密度聚乙烯層(B)而以擠押層積法集積而成者，在本發明中，其結構並非一定，例如包括：

- (1) 如基質層(C)/鋁層(A)/線型低密度聚乙烯層(B)，
和
- (2) 基質層(C)/聚乙烯層(D)/鋁層(A)/線型低密度聚乙烯層(B)。

這些代表性之基本結構與上述各種材料結合而成：

- (3) 基質層(C)/聚乙烯層(D)/鋁層(A)/線型低密度聚乙烯層(B)/聚乙烯層(D)，

此種結構是用於遮隔在高溫疊積線型低密度聚乙烯層(B)時之氣味，並且補償熱封性質的降低；和

- (4) 基質層(C)/聚乙烯層(D)/基質層(C)/鋁層(A)/線型低密度聚乙烯層(B)，

此種結構是用於提昇積層薄膜的彈性。

可以提供之多層積層薄膜結構之特別實例：

五、發明說明 (27)

(5) 基質層 (C) / 線型低密度聚乙烯層 (B) / 鋁層 (A) / 聚乙烯層 (D) 。

以上之結構 (1) 之特定形狀包括：

- 1) 雙軸取向之耐隆膜層 / 鋁箔層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 2) 聚對酞酸乙二醇脂膜層 / 鋁箔層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 3) 雙軸取向之聚丙烯膜層 / 鋁箔層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 4) 雙軸取向之耐隆膜層 / 鋁蒸汽澱積之聚丙烯膜層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，和
- 5) 雙軸取向之聚丙烯膜層 / 鋁蒸汽澱積之聚丙烯膜層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層。

「二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯」一詞在此指用二茂絡金屬烯烴聚合觸媒所製成之線型低密度聚乙烯。

上列結構 (2) 之特別形狀包括：

- 1) 雙軸取向之耐隆膜層 / 高壓製線型低密度聚乙烯層 / 鋁箔層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 2) 聚對酞酸乙烯脂膜層 / 高壓製低密度聚乙烯層 / 鋁箔層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 3) 雙軸取向之聚丙烯膜層 / 高壓製低密度聚乙烯層 / 鋁箔層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 4) 紙層 / 高壓製低密度聚乙烯層 / 鋁箔層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，

五、發明說明(28)

- 5) (高壓製低密度聚乙烯層／紙層)／高壓製低密度聚乙烯層／鋁箔層／二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 6) 雙軸取向耐隆膜層／Ziegler線型低密度聚乙烯和高壓製之低密度聚乙烯混合物層／鋁箔層／二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 7) 聚對酞酸乙二醇酯膜層／Ziegler線型低密度聚乙烯和高壓製之低密度聚乙烯混合物層／鋁箔層／二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 8) 雙軸取向之聚丙烯膜層／Ziegler線型低密度聚乙烯和高壓製低密度聚乙烯和高壓製低密度聚乙烯混合物之層／鋁箔層／二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 9) 紙層／Ziegler線型低密度聚乙烯和高壓製低密度聚乙烯混合物之層／鋁箔層／二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 10) (高壓製低密度聚乙烯層／紙層)／Ziegler線型低密度聚乙烯和高壓製低密度聚乙烯混合物之層／鋁箔層／二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 11) 雙軸取向耐隆膜層／高壓製低密度聚乙烯層／鋁蒸汽澱積聚丙烯膜層／二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 12) 雙軸取向聚丙烯膜層／高壓製低密度聚乙烯層／鋁蒸汽澱積聚丙烯膜層／二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 13) 紙層／高壓製低密度聚乙烯層／鋁蒸汽澱積聚丙烯

五、發明說明(29)

膜層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，和

- 14) 雙軸取向之耐隆膜層 / 高壓製低密度聚乙烯層 / 鋁蒸汽澱積聚丙烯膜層 / 乙烯醇共聚物膜層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層。

「Ziegler線型低密度聚乙烯」一辭指用Ziegler烯烴聚合觸媒所製備之線型低密度聚乙烯。

上列結構(3)之特別形狀包括：

- 1) 雙軸取向之耐隆膜層 / 高壓製低密度聚乙烯層 / 鋁箔層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層 / 高壓製低密度聚乙烯層，和
- 2) 雙軸取向之耐隆膜層 / 高壓製低密度聚乙烯層 / 鋁箔層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層 / 二茂絡金屬之低密度聚乙烯層。

上列結構(4)之特別形狀包括：

- 1) 雙軸取向之耐隆膜層 / 高壓製低密度聚乙烯層 / 雙軸取向之耐隆膜層 / 鋁箔層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 2) 聚對酞酸乙二醇酯膜層 / 高壓製之低密度聚乙烯層 / 聚對酞酸乙烯酯膜層 / 鋁箔層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 3) 雙軸取向之聚丙烯膜層 / 高壓製之低密度聚乙烯層 / 雙軸取向之聚丙烯膜層 / 鋁箔層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，
- 4) 紙層 / 高壓製之低密度聚乙烯層 / 紙層 / 鋁箔層 / 二

五、發明說明 (30)

茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層，和

5) (高壓製之低密度聚乙烯層 / 紙層) / 雙軸取向之聚丙烯膜層 / 高壓製之低密度聚乙烯層 / 雙軸取向之耐降膜層 / 鋁箔層 / 二茂絡金屬之線型低密度聚乙烯層。

若本發明之積層薄膜為一雙層膜，由鋁層 (A) 和線型低密度聚乙烯層 (B) 所構成，或有其面層由線型低密度聚乙烯層 (B) 構成，在線型低密度聚乙烯層 (B) 表面，線型低密度聚乙烯本身之氧濃度 (除去添加物等所屬之氧) 為在 1.0 至 1.4 原子 % 之範圍內，較佳為 1.2 至 1.3 原子 %。含於線型低密度聚乙烯層 (B) 表面之線型低密度聚乙烯本身之氧原子是得自外間，例如大氣之氧，而且可信為例如於擠押線型低密度聚乙烯層 (B) 疊積於鋁箔層 (A) 時取自大氣之氧。當氧濃度在上列範圍內時，可以認知有高的熱封強度和低的封合起始溫度。氧濃度可以在線型低密度聚乙烯層 (B) 表面產生 X 光光電光譜而測定，從峰的強度決定原子組成而予計算。在線型低密度聚乙烯層 (B) 中若所含不僅線型低密度聚乙烯而尚有各添加物，則氧濃度之決定可藉除去添加物等而得有效。

產生積層薄膜之方法

根據本發明由鋁層 (A) 和線型低密度聚乙烯層 (B) 所構成之積層薄膜可以用習知之擠押疊積技術和調整疊積條件予以產生，使在線型低密度聚乙烯層 (B) 表面之氧濃度落入 1.0 至 1.4 原子 % 之範圍內。例如，積層薄膜可以產生自加熱於用二茂絡金屬烯烴聚合觸媒所製成之線

五、發明說明(31)

型低密度聚乙烯，加熱溫度在310至320℃，較佳為312至318℃（樹脂溫度），並調整疊積時之氣氛和疊積速率。

另外，線型低密度聚乙烯層(B)、鋁層(A)和基質層(C)之積層物，根據本發明此項次序而構成之積層薄膜，其生產可為例如以基質層(C)和鋁層(A)進行乾式層積，並用線型低密度聚乙烯層(B)以上述條件進行擠押疊積而加複於鋁層(A)上。

更進一步，由線型低密度聚乙烯層(B)、鋁層(A)、聚乙烯層(D)和基質層(C)之積層物，根據本發明此項次序而構成之積層薄膜，可以生產自例如以基質層(C)與聚乙烯層(D)和鋁層(A)根據前後疊積之技術依此次序予以疊積，隨後用線型低密度聚乙烯層(B)以擠押積層法在上述條件下加複於鋁層(A)上。

本發明之各積層薄膜，其層結構異於上列積層薄膜者，也可以用如上之積層技術或類似者予以生產。

發明效果

本發明能夠以低成本提供一種積層薄膜，含有一種例如由鋁箔或鋁蒸汽澱積薄膜所構成之鋁層；和用二茂絡金屬烯烴聚合觸媒所製成之線型低密度聚乙烯層，因而具有鋁的結合強度與線型低密度聚乙烯層的熱封性質兩者間所企求的平衡。此外，本發明能夠以低成本提供一種積層薄膜，至少含有一種線型低密度聚乙烯層；一種由例如鋁箔或鋁蒸汽澱積膜所構成的鋁層；和一基質層

五、發明說明 (32)

，依此次序排列而將各層加至如上之積層薄膜之上。

本發明之積層薄膜適合用作例如對乾性食品之包裝材料。乾性食品包括例如薯條之零食，餅乾、米粿和巧克力等糖果，湯粉和湯料等調味粉，以及如乾魚和燻肉等片狀食物。

實施例

本發明將以如後各實施例舉證詳予說明，各實施例並非用於限制本發明之範圍。

關於各實施例和各比較例中所得積層薄膜對熱封性質、鋁鍵結強度和表面氧濃度等之試驗各依如下情形進行：

<試驗方法>

(1) 熱封性質：

熱封強度試驗進行於如下所指出之條件。熱封起始溫度是量測於熱封強度試驗之中，且低溫度熱封性質是以熱封起始溫度予以評定。「熱封起始溫度」一詞在此意指在熱封強度試驗中，在剝開表面上，界接剝離改變為黏合剝離時所顯示之溫度。

[熱封條件]

用一面加熱棒封合器，

熱封壓力：2 公斤／平方厘米，

熱封時間：0.5 秒，

封合棒寬度：10毫米，

試件寬度：15毫米，

剝離角度：180度，和

五、發明說明 (33)

剝離速率：300毫米／分鐘。

(2) 鋁之結合強度：

擠押疊積薄膜之結構：紙層／高壓力製低密度聚乙烯層（20微米厚度）／鋁箔層（9微米厚度）／封合樹脂層（30微米厚度）／胺基甲酸酯定著塗劑／聚酞酸乙烯酯層（12微米厚度）。製成後在如下之條件量測在鋁層和封合樹脂層間的結合強度。

[量測層間結合強度之條件]

剝離角度：180度，

剝離速率：300毫米／分鐘，和

試件寬度：15毫米。

(3) 表面氧濃度：

每一擠押疊積薄膜之二茂絡金屬線型低密度聚乙烯層表面，產生X射線光電光譜，從譜峰強度決定原子組成，計算表面氧濃度。

對於用於本發明中之線型低密度聚乙烯（乙烯／ α -烯烴共聚物），其性質數值定義和量測方法如下：

(1) 密度

一在190℃於21.6公斤負載下量測熔體流率時所得之條片，被加熱於100℃歷1小時而經1小時之時間緩慢冷卻至室溫，用密度梯度管量得已冷卻之條片之密度。

(2) 共聚物之組成：

每一共聚物之組成用 ^{13}C -NMR測定。特定而言，將200毫克共聚物粉均勻溶入1毫升六氯丁二烯於10毫米

五、發明說明 (34)

直徑試管內。如此製得之試樣在量測溫度、量測頻率、譜寬、脈衝重複週期和脈衝寬度各為 120℃、25.05兆赫、1500赫、4.2秒和6微秒等條件之下，產生 ^{13}C -NMR光譜而決定其組成。

(3) 熔體流率 (MFR):

依照 ASTM D 1238-65T在 190℃ 於 2.16公斤負載下量得熔體流率。

(4) 用差示掃描熱量計 (DSC) 量測最大峰溫度 (T_m):

量測之作用 Perkin-Elmer公司所製 DSC-7型儀器進行。在吸熱曲線最高峰位置之溫度 (T_m)，是用約 5 毫克之各個試樣填入一鋁盤中，以 10℃ / 分鐘之速率加熱至 200℃，保持 200℃ 歷 5 分鐘，冷卻於 10℃ / 分鐘之速率而達室溫，再以 10℃ / 分鐘之速率加熱而獲吸熱曲線。

(5) 正癸烷可溶解量 (W):

共聚物之正癸烷可溶量是以各種共聚物約 3 克加至 450毫升之正癸烷中，在 145℃ 使溶解生效，冷卻至 23℃，過濾除去正癸烷不溶物，從濾液中回收正癸烷可溶物。

正癸烷可溶量定義如下：

$$W = \left(\text{正癸烷可溶物之重量} \right) / \left(\text{正癸烷可溶物加不溶物之重量} \right) \times 100(\%)$$

正癸烷可溶量較小者，其組成分佈較窄。

(6) 熔體張力 (MT):

熔體張力是測量於將每一熔融聚合物伸張於固定速率而量得其伸張時之應力。特定而言，各共聚物經製粒而得試樣，量測用 Toyo Seiki公司所製 MT測量器進行，其

五、發明說明 (35)

條件如樹脂溫度、擠押速率、收取速率、擠口直徑和擠口長度等各為 190°C 、15毫米／分、10至 20 米／分、2.09毫米和 8 毫米。

(7) 流性指數 (FI):

流性指數之測定，是將各樹脂經過一毛細管擠押於改變的剪切速率之中，並量得擠押時之應力。特定而言，用與在 MT 測量相同之試樣，用 ToYo Seiki 公司所製毛細管流性試驗品進行量測，其條件如樹脂溫度和剪應力範圍各為 190°C 和自約 5×10^4 至 3×10^6 達因／平方厘米。

量測是以隨所測樹脂之 MFR (克／10分) 改變如下之擠口 (毛細管) 直徑而進行：

若 $\text{MFR} > 20$ ，為 0.5 毫米，

若 $20 \geq \text{MFR} > 3$ ，為 1.0 毫米，

若 $3 \geq \text{MFR} > 0.8$ ，為 2.0 毫米，和

若 $0.8 \geq \text{MFR}$ ，為 3.0 毫米。

實施例 1

用氨基甲酸酯定著塗劑施於 15 微米厚之雙軸取向耐隆膜 (商名：Emblem ONM, Unitika 公司所產；下文稱為「ONy 膜」) 之一面，將其中之溶劑蒸除。ONy 膜經處理之一面複以 25 微米厚之樹脂摻合物，其為由 50 重量份以 Ziegler 烯烴聚合觸媒製成之線型低密度聚乙烯 (下文稱為「聚乙烯 T-LLDPE」) 和 50 重量份高壓力製之低密度聚乙烯 (下文稱為「聚乙烯 HPLDPE」) 以擠押疊積而構成。此樹脂摻合物層另複以 30 微米厚用二茂絡金屬

五、發明說明 (36)

烯烴聚合觸媒製成之線型低密度聚乙烯（下文稱為「聚乙烯 M-LLDPE 層」），其密度、MFR 和 α -烯烴分別為 0.900 克／立方厘米、7.3 克／10 分鐘和 1-辛烯，用擠押法疊積。於是獲得一擠押疊積之薄膜，含有：15 微米厚之 ONy 膜層／25 微米厚由聚乙烯 T-LLDPE 層和聚乙烯 HPLDPE 之樹脂摻混物層／30 微米厚之聚乙烯 M-LLDPE 層。

以上之擠押疊積是用裝有擠押機之疊積機進行，擠押機為 65 毫米直徑而 T 模為 500 毫米寬，其擠出速率，模下樹脂溫度和空氣間隙分別為 80 米／分鐘，315℃ 和 130 毫米。

關於如此所獲之擠押之積層薄膜，其聚乙烯 M-LLDPE 層之熱封強度和低溫度熱封性質，以及聚乙烯 M-LLDPE 層之表面氧濃度是依前述方法量測和評定。

結果見於表 1。

一種氨基甲酸酯定著塗劑（下文稱為「AC 劑」）被施加於 12 微米厚之聚酞酸乙烯酯薄膜（商名：Lumirror，Toray 工業公司製，下文稱為「PET 膜」）上，並蒸除其中之溶劑。上述聚乙烯 M-LLDPE 之夾合疊積是以 30 微米厚度而與一積層薄膜共同進行，此積層薄膜之構造為：紙層／20 微米厚之聚乙烯 HPLDPE 層／9 微米厚之鋁層，使成夾合薄膜，使擠押所得積層薄膜之構造為：紙層／20 微米厚聚乙烯 HPLDPE 層／9 微米厚鋁層／30 微米厚聚乙烯 M-LLDPE 層／AC 劑／12 微米厚之 PET 膜層，得以生成。

五、發明說明 (37)

以上之夾合層疊是用裝有65毫米直徑擠押機之積層機進行，T模為500毫米寬，其條件如擠出速率、模下樹脂溫度和空氣間隙為80米／分鐘，315℃和130毫米。

對於所成積層薄膜，其在鋁與聚乙烯M-LLDPE層之間的層間結合強度是用上述方法量測。

結果見於表1。

實施例 2

一種擠押疊積之薄膜，其構成含有：15微米厚之ONy膜層／25微米厚由聚乙烯T-LLDPE和聚乙烯HPLDPE摻合之樹脂層／30微米厚之聚乙烯M-LLDPE層；和一種擠押疊積之薄膜，其構成含有：紙層／20微米厚之聚乙烯HPLDPE層／9微米厚之鋁層／30微米厚之聚乙烯M-LLDPE層／AC劑／12微米厚之PET膜層，以與實施例1相同之情形產生，但空氣間隙調整至200毫米。對於如此所得之擠押疊積薄膜，其聚乙烯M-LLDPE層之熱封強度和低溫度熱封性質，聚乙烯M-LLDPE層之表面氧濃度，和鋁與聚乙烯M-LLDPE之層間結合強度等是以上述方法量測和評定。

結果見於表1。

實施例 3

一種擠押疊積之薄膜，其構造為：15微米厚之ONy膜層／25微米厚由聚乙烯T-LLDPE和聚乙烯HPLDPE摻混之樹脂層／20微米厚之聚乙烯M-LLDPE層；和一種擠押疊積之薄膜，其構造為：紙層／20微米厚之聚乙烯HPLDPE

五、發明說明(38)

層 / 9 微米厚之鋁層 / 20 微米厚之聚乙烯 M-LLDPE 層 / AC 劑 / 12 微米厚之 PET 膜層，均以與實施例 1 相同之情形產生，但聚乙烯 M-LLDPE 層之厚度為 20 微米。對於如此所成之擠押疊積薄膜，聚乙烯 M-LLDPE 層之熱封強度和低溫度熱封性質，聚乙烯 M-LLDPE 之表面氧濃度，和在鋁與聚乙烯 M-LLDPE 之間的結合強度均依上述方法量測。

結果見於表 1。

比較例 1

一種擠押疊積之薄膜，其構造為：15 微米厚之 ONy 膜層 / 25 微米厚由聚乙烯 T-LLDPE 和聚乙烯 HPLDPE 摻混之樹脂層 / 30 微米厚之聚乙烯 M-LLDPE 層；和一種擠押疊積薄膜，其構造為：紙層 / 20 微米厚之聚乙烯 HPLDPE 層 / 9 微米厚之鋁層 / 30 微米厚之聚乙烯 M-LLDPE 層 / AC 劑 / 12 微米厚之 PET 膜層，以與實施例 1 相同之情形產生，但形成聚乙烯 M-LLDPE 層之溫度為 305℃。對於如此所成之擠押疊積薄膜，其聚乙烯 M-LLDPE 層之熱封強度和聚乙烯 M-LLDPE 層之低溫度熱封性質，聚乙烯 M-LLDPE 層之表面氧濃度，和在鋁與聚乙烯 M-LLDPE 之層間結合強度等均依上述方法量測並評定。

結果見於表 1。

比較例 2

一種擠押疊積之薄膜，其構造為：15 微米厚之 ONy 膜層 / 25 微米厚由聚乙烯 T-LLDPE 和聚乙烯 HPLDPE 摻合之

五、發明說明 (39)

樹脂膜層 / 30微米厚之聚乙烯 M-LLDPE層；和一種擠押疊積之薄膜，其構造為：紙層 / 20微米厚之聚乙烯 HPLDPE層 / 9 微米厚之鋁層 / 30微米厚之聚乙烯 M-LLDPE層 / AC劑 / 12微米厚之 PET 膜層，均以與實施例 1 相同之情形產生，但形成聚乙烯 M-LLDPE層時之疊積樹脂溫度為 325℃。對於如此所成各擠押疊積薄膜，其聚乙烯 M-LLDPE層之熱封強度和低溫度熱封性質，聚乙烯 M-LLDPE層之表面氧濃度，以及在鋁與聚乙烯 M-LLDPE之間的層間結合強度，均依上述方法量測和評定。

結果見於表 1。

比較例 3

一種擠押疊積之薄膜，其構造為：15微米厚之 ONy 膜層 / 25微米厚由聚乙烯 T-LLDPE和聚乙烯 HPLDPE摻混之樹脂層 / 30微米厚之聚乙烯 HPLDPE 層；和一種擠押疊積薄膜，其構造為：紙層 / 20微米厚之聚乙烯 HPLDPE層 / 9 微米厚之鋁層 / 30微米厚之聚乙烯 HPLDPE 層 / AC劑 / 12微米厚之 PET 膜層，均以與實施例 1 相同之情形產生，但聚乙烯 M-LLDPE層改為聚乙烯 HPLD層，且其形成之疊積樹脂溫度為 320℃。對於如此所成各擠押疊積薄膜，其聚乙烯 HPLDPE層之熱封強度和低溫度熱封性質，聚乙烯 HPLDPE層之表面氧濃度，和鋁與聚乙烯 HPLDPE之層間結合強度均依上述方法量測而評定。

結果見於表 1。

比較例 4

五、發明說明 (40)

一種擠押疊積之薄膜，其構造為：15微米厚之 ONy 膜層 / 25微米厚由聚乙烯 T-LLDPE 和聚乙烯 HPLDPE 摻混之樹脂層 / 30微米厚之離子鍵聚合物樹脂層；和一種擠押疊積薄膜，其構造為：紙層 / 20微米厚之聚乙烯 HPLDPE 層 / 9 微米厚之鋁層 / 30微米厚離子鍵聚合物樹脂層 / AC 劑 / 12微米厚之 PET 膜層，均以與實施例 1 相同之情形產生，但聚乙烯 M-LLDPE 層改為離子鍵聚合物樹脂層（商名：Himilan H1652，由 Mitsui Dupont 聚合化學公司生產），且其形成時之疊積樹脂溫度為 290℃。對於如此所成之各擠押疊積薄膜，其離子鍵聚合物層之熱封強度和低溫度熱封性質，以及在鋁與離子鍵聚合物樹脂層間結合強度，均依上述方法量測和評定。

結果見於表 1。

比較例 5

一種擠押疊積之薄膜，其構造為：15微米厚之 ONy 膜層 / 25微米厚由聚乙烯 T-LLDPE 和聚乙烯 HPLDPE 摻合之樹脂層 / 30微米厚之 EMAA 共聚物層；和一擠押疊積之薄膜，其構造為：紙層 / 20微米厚之聚乙烯 HPLDPE 層 / 9 微米厚之鋁層 / 30微米厚之 EMAA 共聚物層 / AC 劑 / 12微米厚之 PET 膜層，均以與實施例 1 相同之情形產生，但聚乙烯 M-LLDPE 層改為乙烯 / 甲基丙烯酸共聚物（在此稱為「共聚物 EMAA」）（商名：Nucrel N0908C，Mutsui Dupont 聚合化學公司製造），且其形成之積層樹脂溫度為 280℃。對於如此所成之擠押疊積薄膜，其共聚物 EMAA

五、發明說明(41)

層之熱封強度和低溫度熱封性質，以及在鋁與共聚物 EMAA 間之層間結合強度均依上述方法量測和評定。

結果見於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(42)

表 1

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1
封合層	M-LLDPE	M-LLDPE	M-LLDPE	M-LLDPE
封合層 疊積條件				
疊積樹脂溫度[℃]	315	315	315	305
塗層厚度[微米]	30	30	20	30
空氣間隙[毫米]	130	200	130	130
熱封強度[N/15毫米]				
封合溫度 90℃	11.4	10.0	10.4	11.8
95℃	20.5	17.9	19.5	22.9
100℃	30.3	26.5	29.3	34.5
105℃	33.4	29.2	30.5	44.7
110℃	45.1	42.7	44.4	57.6
120℃	50.7	49.8	50.5	64.7
130℃	50.4	50.3	50.6	66.5
140℃	50.8	50.5	50.2	65.0
熱封起始溫度[℃]	110	110	110	110
M-LLDPE層表面氧濃度 [原子%]	1.2	1.4	1.3	0.9
對鋁之結合強度 [N/15毫米]	1.8	1.6	1.8	<0.1

(註記) M-LLDPE: 用二茂絡金屬烯烴聚合觸媒所製之LLDPE

HPLDPE: 高壓力製成之低密度聚乙烯

EMAA: 乙烯/甲基丙烯酸共聚物

五、發明說明 (43)

表 1 (續)

	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
封合層	M-LLDPE	HPLD	離子鍵聚 合物樹脂	EMAA
封合層 疊積條件				
疊積樹脂溫度 [℃]	325	320	290	280
塗層厚度 [微米]	30	30		
空氣間隙 [毫米]	130	130		
熱封強度 [N/15毫米]				
封合溫度 90℃	6.6	1.1	3.8	1.2
95℃	12.6	1.2	4.7	3.7
100℃	15.8	1.2	10.2	8.3
105℃	19.0	3.5	23.2	19.5
110℃	24.4	15.0	29.3	29.3
120℃	23.6	27.1	34.4	39.8
130℃	23.9	31.5	34.1	39.8
140℃	26.7	32.0	33.7	37.9
熱封起始溫度 [℃]	>140	120	110	115
M-LLDPE層表面氧濃度 [原子%]	1.5	-	-	-
對鋁之結合強度 [N/15毫米]	3.0	1.5	4.9	5.3

(註記) M-LLDPE: 用二茂絡金屬烯烴聚合觸媒所製之LLDPE

HPLDPE: 高壓力製成之低密度聚乙烯

EMAA: 乙烯/甲基丙烯酸共聚物

五、發明說明(44)

就實施例1擠押疊積之薄膜之聚乙烯M-LLDPE層，其生產進行於聚乙烯M-LLDPE之樹脂溫度被訂為315℃者，以其熱封性質，與比較例4有類似結構之擠押疊積薄膜之離子鍵聚合物層，其生產進行離子鍵聚合物之樹脂溫度訂為290℃者相比較，發現雖然熱封性質相近，但前者之熱封強度(110℃)為後者之1.5倍。

同樣，就實施例1擠押疊積薄膜之聚乙烯M-LLDPE層，與比較例5之擠押疊積薄膜之共聚物EMAA層，其生產進行於共聚物EMAA之樹脂溫度訂為280℃者，就兩者之熱封性質比較，發現前者之低溫度熱封性質比後者低50℃，且前者之熱封強度(120℃)為後者之1.3倍。

在此等實施例中，對鋁層之結合強度雖然降低，但實際上令人滿意。另一方面，各聚乙烯M-LLDPE層之結合提昇甚多，因而使其作為包裝材料之整體評估仍為優異。

實施例4

乙烯／1-己烯共聚物（線型低密度聚乙烯）之生產
〔觸媒成份之製備〕

以7.9克在250℃乾燥10小時之矽石懸浮於121公升甲苯中並冷卻至0℃。然後，以41公升之甲基鋁環氧乙烷（Al:1.47莫耳／公升）之甲苯溶液逐滴加入於懸浮液中，歷時1小時。在滴加之際，反應系統之溫度保持於0℃。矽石與甲基鋁環氧乙烷間之反應進行於0℃歷30分鐘，溫度於1.5小時之期間昇至95℃。在此溫度反應進行4小時。其後，將溫度降至60℃，將上層傾出移去。

五、發明說明 (45)

如此所得之固體成份用甲苯清洗兩次，再懸浮於125公升之甲苯中。逐滴加入20公升之二氯化雙(1,3-二甲基環戊二烯基)鋇(Zr: 28.4毫莫耳/公升)之甲苯溶液至懸浮液中，於30℃歷經30分鐘，並反應於30℃歷1小時。將上層除去，用己烷清洗兩次。於是，獲得每克含有4.6毫克鋇之固體觸媒。

[預聚合觸媒之製備]

以如此所得之固體觸媒4.3公斤加至160公升含16莫耳三異丁基鋁之己烷溶液中，且乙烯之預聚作用進行於35℃歷3.5小時。於是獲得預聚觸媒，每克固體觸媒之預聚作用能產生3克之聚乙烯。乙烯聚合物之固有黏度 $[\eta]$ 在135℃之苯烷中測得為1.27公升/克。

[聚合作用]

乙烯與1-己烯之共聚合作用是用連續的流床氣相聚合器進行於如後之條件，總壓力與聚合溫度分別為20公斤/平方厘米-錶示，和80℃。上列預聚觸媒以0.05毫莫耳鋇原子/小時之速率連續加入聚合器中，而三異丁基鋁則以10毫莫耳/小時之速率，與乙烯、1-己烯、氫和氮也連續饋入聚合器內，使在聚合作用當中維持恆定之氣體組成。

對於如此所獲之乙烯/ α -烯烴共聚物(M-LLDPE-2)，其產率、密度、MFR、DSC所測熔點最高峰和在23℃時之正癸烷可溶量，分別為5.2公斤/小時，0.900克/立方厘米、5.6克/10分鐘、102.8℃和0.82重量%。

五、發明說明(46)

表2

乙 烯 共聚物	共 單 體		密度 克/立方厘米	MFR 克/10分鐘	MT 克	* 1
	型類	含量莫耳%				
M-LLDPE-2	1-己烯	6.7	0.900	5.6	1.6	0.51

表2(續)

乙 烯 共聚物	FI 秒 ⁻¹	* 2	正癸烷可溶量 重量%	* 3	TM ℃	* 4
LLDPE-2	820	420	0.82	10.9	102.8	110.0

* 1: $2.2 \times \text{MFR}^{-0.84}$ 之值

* 2: $7.5 \times \text{MFR}$ 之值

* 3: $80 \times \exp(-100(d-0.88)) + 0.1$ 之值

* 4: $400 \times d - 250$ 之值

五、發明說明(47)

重複實施例1之程序，但用如上所得之乙烯／1-己烯共聚物(M-LLDPE-2)替代線型低密度聚乙烯M-LLDPE，因而獲得一種擠押疊積薄膜，其構造為：15微米厚之ONy膜層／25微米厚由聚乙烯T-LLDPE層和聚乙烯HPLDPE摻混之樹脂層／30微米厚之聚乙烯M-LLDPE-2和一種擠押疊積薄膜，其構造為：紙層／20微米厚之鋁層／30微米厚之聚乙烯M-LLDPE-2／AC劑／12微米厚之PET膜層。

對於如此所成之積層薄膜，其聚乙烯M-LLDPE-2層之熱封強度、低溫度熱封性質，聚乙烯M-LLDPE-2層之表面氧濃度，和鋁與聚乙烯M-LLDPE-2間之層間結合強度等均依上述方法量測。

結果見於表3。

實施例5

重複實施例1之程序，但以上述所得之乙烯／1-己烯共聚物(M-LLDPE-2)替代線型低密度聚乙烯M-LLDPE，因而獲得一種擠押疊積薄膜，其構造為：30微米厚之聚乙烯M-LLDPE-2層／9微米厚之鋁層／15微米厚之ONy膜層。

對於如此所成之積層薄膜，其聚乙烯M-LLDPE-2層之熱封強度和低溫度熱封性質，聚乙烯M-LLDPE-2之表面氧濃度，和鋁與聚乙烯M-LLDPE-2間之層間結合強度等，均依上述方法量測。

結果見於表3。

實施例6

五、發明說明(48)

重複實施例1之程序，但用以上所獲乙烯／1-己烯共聚物(M-LLDPE-2)替代線型低密度聚乙烯M-LLDPE，因而獲得一種擠押疊積之薄膜，其構造為：30微米厚之聚乙烯M-LLDPE-2層／9微米厚之鋁層／20微米厚之HPLDPE層／15微米厚之ONy膜層。

對於如此所成之積層薄膜，其聚乙烯M-LLDPE-2層之熱封強度、低溫度熱封性質，聚乙烯M-LLDPE-2之表面氧濃度和鋁與聚乙烯M-LLDPE-2間之層間結合強度等，均依上述方法量測。

結果見於表3。

比較例6

重複實施例6之程序，但用聚乙烯HPLDPE代替乙烯／1-己烯共聚物(M-LLDPE-2)，因而獲得一種擠押疊積薄膜，其構造為：30微米厚之聚乙烯HPLDPE層／9微米厚之鋁層／20微米厚之HPLDPE層／15微米厚之ONy膜層。

對於如此所成之積層薄膜，其聚乙烯HPLDPE層之熱封強度，低溫度熱封性質，聚乙烯HPLDPE之表面氧濃度，在鋁與聚乙烯HPLDPE間之層間結合強度等均依上述方法量測。

結果見於表3。

實施例7

重複實施例1之程序，但用以上所得之乙烯／1-己烯共聚物(M-LLDPE-2)替代線型低密度聚乙烯M-LLDPE，因而獲得一種擠押疊積薄膜，其構造為：30微米厚之聚乙

五、發明說明 (49)

烯 M-LLDPE-2層 / 9 微米厚之鋁層 / 20微米厚之 PET層 /
20微米厚之 HPLDPE層 / 15微米厚之 ONy 膜層。

對於如此所成積層薄膜，其聚乙烯 M-LLDPE-2層之熱
封強度、低溫度熱封性質，聚乙烯 M-LLDPE-2之表面氧
濃度，和鋁與聚乙烯 M-LLDPE-2間之層間結合強度等，
均依上述方法量測。

結果見於表 3 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(50)

表 3

	實施例 4	實施例 5	實施例 6
封合層	M-LLDPE-2	M-LLDPE-2	M-LLDPE-2
封合層 疊積條件			
疊積樹脂溫度[℃]	315	315	315
塗層厚度[微米]	30	30	30
空氣間隙[毫米]	130	130	130
熱封強度[N/15毫米]			
封合溫度 90℃	10.4	11.8	9.9
95℃	21.1	22.4	21.0
100℃	30.8	33.5	31.0
105℃	35.7	41.8	36.1
110℃	43.9	44.0	42.7
120℃	50.8	45.5	45.1
130℃	50.0	45.1	45.5
140℃	51.2	44.8	45.6
熱封起始溫度[℃]	100	105	110
M-LLDPE-2層之表面氧 濃度 [原子%]	1.3	1.3	1.2
對鋁之結合強度 [N/15毫米]	1.9	2.1	2.0

(註記) M-LLDPE-2: 用二茂絡金屬烯烴聚合觸媒所製之LLDPE
HPLDPE: 高壓力製成之低密度聚乙烯

五、發明說明 (51)

表 3 (續)

	比較例 6	實施例 7
封合層	M-LLDPE	M-LLDPE-2
封合層 疊積條件		
疊積樹脂溫度 [°C]	320	315
塗層厚度 [微米]	30	30
空氣間隙 [毫米]	130	130
熱封強度 [N / 15 毫米]		
封合溫度 90°C	1.0	4.3
95°C	1.1	11.3
100°C	1.2	18.9
105°C	1.4	31.2
110°C	6.5	40.5
120°C	21.1	45.5
130°C	30.2	44.8
140°C	31.8	45.2
熱封起始溫度 [°C]	130	110
M-LLDPE-2 層之表面氧 濃度 [原子 %]	-	1.2
對鋁之結合強度 [N / 15 毫米]	1.9	2.1

(註記) M-LLDPE-2: 用二茂絡金屬烯烴聚合觸媒所
製之 LLDPE

HPLDPE: 高壓力製成之低密度聚乙烯

四、中文發明摘要(發明之名稱： 積層薄膜)

一種積層薄膜，至少含有一鋁層和以擠押疊積法於其一面加置一線型低密度聚乙烯層，此線型低密度聚乙烯層係使用一此種二茂絡金屬烯烴聚合觸媒所製成，而具有0.895至0.930克／立方厘米之密度，和0.1至100克／10分鐘之MFR(190℃)，其中線型低密度聚乙烯層於其表面顯示線型低密度聚乙烯本身之氧濃度在自1.0至1.4原子%範圍內。在鋁的結合度和線型低密度聚乙烯層之熱封性兩者具有優異平衡之積層薄膜可於低成本提供。另外，一種積層薄膜，至少含有線型低密度聚乙烯層、鋁層和基質層，依此順排列者，可以藉由加置一層或多層於擠押疊積方法所製得之積層薄膜上而能以低成本提供。此種積層薄膜適合用於例如乾性食品之包裝材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱: LAMINATED FILM)

A laminated film comprises at least an aluminum layer and, superimposed on one side thereof by extrusion lamination, a linear low-density polyethylene layer, this linear low-density polyethylene layer prepared with the use of a metallocene olefin polymerization catalyst and having a density of 0.895 to 0.930 g/cm³ and an MFR (190°C) of 0.1 to 100 g/10 min, wherein the linear low-density polyethylene layer at its surface exhibits an oxygen concentration of linear low-density polyethylene per se ranging from 1.0 to 1.4 atomic %. The laminated film which has an excellent balance of aluminum bond strength and heat sealing properties of linear low-density polyethylene layers and it can be provided at low cost. Further, a laminated film comprising at least the linear low-density polyethylene layer, the aluminum layer and a substrate layer arranged in this order can be provided at low cost by adding a layer or layers to the laminated film obtained by the extrusion lamination. This laminated film is suitable to, for example, a packaging material for dry food.

六、申請專利範圍

第 88104411 號「積層薄膜」專利案

(90年6月12日修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種積層薄膜，其係包括一鋁層(A)、一線型低密度聚乙烯層(B)、至少一基質層(C)及至少一聚乙烯層(D)；

該層(B)係藉由擠押積層法而疊置於層(A)之一邊上；

該層(B)是用二茂絡金屬烯烴聚合觸媒製成，並具有(i) 0.895至0.930克／立方厘米之密度(d；依ASTM D 1505量測)和(ii) 0.1至100克／10分鐘之熔體流率(MFR；依ASTM D 1238在190℃於2.16公斤負載下量測)，

當該積層膜之表面層係由層(B)所構成時，其中在層(B)之表面上所顯示出線型低密度聚乙烯之氧濃度係在1.0至1.4原子%之範圍內。

2. 如申請專利範圍第1項之積層薄膜，其中構成線型低密度聚乙烯層(B)之線型低密度聚乙烯為一種由乙烯／ α -烯烴所成之共聚物，具有(iii)在190℃所測得熔體流率(MFR，克／10分鐘)和熔體張力(MT，克)滿足下列關係式

$$MT > 2.0 \times MFR^{-0.84};$$

(iv)流性指數(FI，1／秒)，被界定為熔融聚合物在190℃之剪應力達到 2.4×10^6 達因／平方厘米

六、申請專利範圍

時所顯示之剪切速率，流性指數與熔體流率（MFR，克／10分鐘）須滿足如下之關係式：

$$FI > 75 \times MFR;$$

(v)在 23℃ 量得之正癸烷可溶量（W，重量%），此正癸烷可溶量與密度（d，克／立方厘米）滿足如下關係式：

若 $MFR \leq 10$ 克／10分鐘

$$W < 80 \times \exp(-100(d-0.88)) + 0.1, \text{ 和}$$

若 $MFR > 10$ 克／10分鐘時

$$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d-0.88)) + 0.1;$$

和

(vi)用差示掃描熱量計所得吸熱曲線之最高峰所顯示溫度（ T_m ，℃），此溫度與密度（d，克／立方厘米）滿足如下關係式：

$$T_m < 400d - 250。$$

3.如申請專利範圍第 2 項之積層薄膜，其中：

(iii)在 190℃ 所測得熔體流率（MFR，克／10分鐘）和熔體張力（MT，克）滿足下列關係式：

$$MT > 2.0 \times MFR^{-0.84};$$

4.如申請專利範圍第 1 項之積層薄膜，其中層（C）係疊置於遠離層（B）之層（A）之一相對面上。

5.如申請專利範圍第 1 項之積層薄膜，其中層（D）和層（C）係依序疊置於遠離層（B）之層（A）之一相對面上。

六、申請專利範圍

- 6.如申請專利範圍第1項之積層薄膜，其中第一層(D)和層(C)係依此次序疊置於遠離層(B)之層(A)的相對面上，且其中第二層(D)係疊置於此層(B)之上。
- 7.如申請專利範圍第1項之積層薄膜，其中第一層(C)、層(D)和第二層(C)係依此順序疊置遠離層(A)之一相對面上。
- 8.如申請專利範圍第1項之積層薄膜，其中層(A)是鋁箔或鋁蒸汽澱積之薄膜。
- 9.如申請專利範圍第1項之積層薄膜，其中層(C)是由紙、聚醯胺膜、聚酯膜或聚丙烯膜所構成。
- 10.如申請專利範圍第1項之積層薄膜，其中層(D)是由高壓處理低密度聚乙烯、線型低密度聚乙烯、或其混合物所構成者。
- 11.如申請專利範圍第1項之積層薄膜，其係進一步包括一泊定塗佈層。
- 12.如申請專利範圍第1項之積層薄膜，其中之聚酯膜係對酞酸乙二酯(PET)、聚對酞酸／異酞酸乙二酯、及聚對酞酸丁二酯。
- 13.如申請專利範圍第1到12項中任一項之積層薄膜，其包括依序為紙層(C)、層(D)、層(A)、層(B)泊定塗佈層及層(C)之各層。
- 14.如申請專利範圍第1到12項中任一項之積層薄膜，其係包括依序為紙層(C)、層(D)、層(A)、層(B)泊定塗佈層及PET層之各層。