

申請日期	91. 7. 23
案 號	91116361
類 別	C08J 5/18

A4
C4

中文說明書替換本(93年4月)

93. 4. 12

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明名稱	中 文	具順形性之共聚酯膜
	英 文	CONFORMABLE COPOLYESTER FILM
二、發明人	姓 名	當肯 亨利 麥克朗 DUNCAN HENRY MACKERRON
	國 籍	英國 UNITED KINGDOM
	住、居所	英國克里夫蘭郡密朵伯洛市史多斯里區玫瑰崗路6號 6 ROSEHILL WAY, STOKESLEY, MIDDLESBROUGH, CLEVELAND TS9 5NX, UNITED KINGDOM
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商杜邦泰金軟片有限合夥公司 DUPONT TEJIN FILMS U. S. LIMITED PARTNERSHIP
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國德來懷州威明頓市第141及第48號大道巴利米爾廣場 27棟 BUILDING 27, BARLEY MILL PLAZA, ROUTES 141 & 48 WILMINGTON, DELAWARE 19805 U.S.A.
	代 表 人 姓 名	亨利. B 佛格 HENRY B. VOIGT

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

英國 2001年08月01日 0118796.2 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明 (1)

本發明係關於順形性共聚酯膜，及其作為介質用於標誌、廣告、圖像和其他顯示應用或者作為外層合物用於這樣的介質之使用。

塑膠膜常被用來作為標誌、廣告、圖像和其他肉眼可見傳播形式的介質。此包括貼紙、標籤、旗誌、車體、印花花樣和海報。透明塑膠膜亦用於外層合物，作為多層結構的整體組件或作為存在的影像或通知上的額外塗覆組件。特別希望有具有"非貼紙"外觀的膜，即，看來與膜施用表面無異的膜。其他可見外觀(包括白、銀、光澤和無光澤)亦為此技藝中習知者。

使用範圍實際上非常大並因此使得要求的膜效能非常大。因此，可以使用數種不同類型的塑膠形成塑膠膜並因此提供各種性質。雖然如此，圖像技術的歐洲市場調查(Alexander Watson Associates Publication : European Annual Review, 1998 ; "Self-Adhesive Labelstock and Graphic Arts")報導塑化聚氯乙烯(p-PVC)製的膜佔所有消耗印刷底質的約80%。

聚氯乙烯膜(PVC)因為柔軟度高，特別是含有添加劑(如：塑化劑和/或發黏劑)時更是如此，所以被廣泛使用。這些柔軟膜特別適用於用以黏合於不規則或曲線表面上的圖像工作，包括，如：彼此呈直角者，不須強黏著劑，使得圖像產品能夠自表面重新定位或移動，且，有須要時，再用於不同表面上。通常，PVC膜可以是研光膜或澆鑄膜。此膜通常包含45至50重量%PVC樹脂及穩定劑、顏料

五、發明說明 (2)

和塑化劑(如：苯二甲酸二辛酯(DOP))。這樣的膜的厚度由約0.01至約0.25毫米。此膜通常以離型襯墊(通常是紙或紙板，其一面是經澆塗或多重塗覆表面)施用。提供撓曲本質的塑化PVC膜特徵在於能夠在變形之後減低或緩和內部應力。p-PVC膜以適當黏著物印刷和附著於承載表面上時，材料容易變型並適應載體表面起伏，提供顯示物令人滿意的外觀。因為材料應力降低性質，施用於表面上之後，留下的應力極少，使膜回復其原尺寸和形狀。因此，這樣的膜不會自底層表面"脫離"。

膜的應力降低能力的一個評估方法包含在張力計中測試膜的條狀物。基本上，膜試樣緊張7%(0.07緊張)並維持於這些新尺寸達一段時間。市售塑化PVC膜於剛變形之後的張力約2.3公斤/平方毫米，但在拉伸約10分鐘內，於室溫降低約80%至約0.4公斤/平方毫米。

PVC塑化性有兩個主要作用與前述有利性質相符。首先，玻璃轉化溫度(Tg)降低且寬化，使得材料變得柔軟(剛度降低)且於常溫易變形。第二，黏著特性強化材料的彈性本質，有助於"鬆弛"機構發生。

但有與目前使用的塑化PVC膜有關的缺點。p-PVC產品分解或灰化會釋出戴奧辛和氯化氫，此非環境所欲者。此外，塑化劑組份(如：苯二甲酸酯，如：苯二甲酸二辛酯)與各式各樣生理副作用有關。此外，塑化PVC膜的耐溶劑性、耐天候性和耐撕裂性相當差。此外，p-PVC膜在印刷時(例如，使用噴墨技巧時)，通常會有所不欲的收縮，希

五、發明說明 (3)

望能夠提出沒有這些缺點之塑化PVC膜的替代品。

聚酯膜長久以來被用於顯示應用(包括標誌)上。但因為它們的韌度和高尺寸安定性，它們不適合用於膜或標籤需緊密順形於待貼合物件表面之應用上(B.L. Kindberg and R.M. Kimmel, "Films : Flexibility in Labelling(膜：於標籤應用上之撓曲性)", Paper, Film and Foil Converter, 1981年4月)。聚酯膜因此僅用於相當平坦表面或與強黏著劑有關的標籤應用。

但是已經知道可藉由摻雜額外的共聚單體以而降低聚酯膜的Tg並藉此提高撓曲性。但設計之具有低Tg和低模量(即，低韌度)的聚酯中，彈性通常優於黏著性，即，Tg夠低以具有良好撓曲性的聚酯通常也具有明顯彈性，因為潛在的"記形"或彈性，所以此非前述應用所欲者。目前難獲致前述應用所須的組合性質。

本發明的目的是要提出適合作為展示應用介質且沒有前述一或多個缺點的替代用的順形膜。特別地，本發明的一個目的是要提出一種不僅撓曲性良好且黏著於不規則或有曲線表面(包括彼此呈直角)上且避免現有的p-PVC膜之環境和/或耐天候性和/或耐撕裂性和/或耐溶劑性和/或收縮問題的膜。本發明的另一目的是要提出一種膜，其不僅撓曲性良好且可黏著於不規則或曲線表面(包括彼此呈直角)上，且不須強黏著劑，使得膜可重置於已施用的物件上或自物件上移開，必要時，可再用於不同物件上，同時也避免現有的p-PVC膜之環境和/或耐天候性和/或耐撕裂性和/

五、發明說明 (4)

或耐溶劑性和/或收縮問題。

根據本發明，提出一種順形性及方向性之聚合膜，其包含共聚酯層衍生自：

- (i) 一或多種二醇；
- (ii) 芳族二羧酸；及
- (iii) 一或多種通式 $C_nH_{2n}(COOH)_2$ (其中， n 是2至8)的脂族二羧酸，

其中，芳族二羧酸在共聚酯中的存在量由以共聚酯中的二羧酸組份總重計之60至85莫耳%，其中，共聚酯是無規或交替共聚酯，其中，對膜施以和維持7%張力而變形之後，變形之後，在該變形的10分鐘內，膜的殘餘應力立刻降至低於原值的60%。

本申請案的發明者意外發現到，前面定義的共聚酯不僅具有適當的低Tg(約室溫)藉此改善膜的適應性，同時也具有改良的黏度或鬆弛性質。此外，相較於現有的黏性流體，此共聚酯可使用常用於聚酯膜加工的方法，被加工製成膜，雙向拉伸和結晶化(熱固定)。因此，膜具有良好的撓曲性並可不使用強黏著劑地黏合於不規則或有曲線的表面(包括彼此呈直角者)，使得膜能夠重置於已施用的物件上或自物件上移開，必要時，可再用於不同物件上。本發明的此膜因此特別可作為適應膜，作為介質用於標誌、廣告、圖像技術和其他顯示應用或者作為這樣的介質的外層合物。作為外層合物時，膜可用以保護現有標誌、廣告和圖像，例如，用以提供耐刮和/或UV保護。此膜沒有現

五、發明說明 (5)

有 p-PVC 順形膜的前述環境缺點。此外，此膜的耐撕裂性、收縮性、耐天候性和耐溶劑性優於現有 p-PVC 膜。

此處所謂"順形膜"是指膜容易變形且接受其欲施用的物體表面輪廓，不會回復其原尺寸和形狀且不會自物件表面剝落者。一個實施例中，所謂的"順形膜"是指應力鬆弛性質使得膜於 21°C 維持 7% 張力施用而變形之後，開始變形之後，在該變形的 10 分鐘內，應力立刻降低至殘餘值低於初值的 60%，以低於 50% 為佳，低於 40% 更佳。除了應力降低性質以外，重要的是，材料因為永久變形而產生的初和殘餘應力低至適當程度，使得黏著劑的約束或磨擦力足以使得變形的膜固定於其新形狀。因此，就膜的施用容易度和之後的尺寸安定性而言，因對膜樣品施以和維持 7% 張力而使其變形之後，膜樣品的初應力以低於 4.5 公斤/平方毫米為佳，低於 3.0 公斤/平方毫米較佳，低於 2.0 公斤/平方毫米更佳，低於 1.0 公斤/平方毫米最佳。該變形 10 分鐘內的殘餘應力以低於 1.7 公斤/平方毫米為佳，低於 1.3 公斤/平方毫米較佳，低於 0.9 公斤/平方毫米更佳，低於 0.4 公斤/平方毫米最佳。

膜厚度以約 12 至約 250 微米為佳，約 12 至約 150 微米較佳，基本上約 12-100 微米。膜作為上層合物時，膜厚度通常由約 12 至約 35 微米，基本上約 25 微米。膜本身作為標誌/顯示介質時，膜厚度基本上約 20-100 微米，以約 50-60 微米為佳。

此共聚膜層是自支撐膜或片，此意謂其為膜或片，其

五、發明說明 (6)

中，(i)非液體或分散液；(ii)以能夠在沒有支撐底質存在地不相干存在為佳。換言之，膜或片於用於所欲應用之前的固有形式(如：膜狀)相當於其於所欲用途期間內的形狀。可藉由使該二羧酸或它們的低碳烷基(高至6個碳原子)二酯與一或多種二醇縮合而得到共聚酯。芳族二羧酸以選自對苯二甲酸、異苯二甲酸、苯二甲酸、2,5-、2,6-或2,7-萘二羧酸為佳，對苯二甲酸較佳。二醇以選自脂族和環脂族二醇為佳，如：乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇和1,4-環己烷二甲醇為佳，選自脂族二醇較佳。較佳情況中，共聚酯僅含一個二醇，以乙二醇為佳。脂族二羧酸可以是丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸或癸二酸。一個實施例中，脂族二羧酸選自丁二酸、己二酸、壬二酸和癸二酸。較佳情況中，共聚酯僅含有一種脂族二羧酸。脂族二羧酸以己二酸為佳。特別佳的共聚酯例子有(i)壬二酸和對苯二甲酸與乙二醇之共聚酯；(ii)己二酸和對苯二甲酸與乙二醇之共聚酯；及(iii)癸二酸和對苯二甲酸與乙二醇之共聚酯。特別佳的共聚酯是己二酸和對苯二甲酸與乙二醇之共聚酯。

一個較佳實施例中，芳族二羧酸在共聚酯中的存在量是以共聚酯中之二羧酸組份總量計之約65至約75莫耳%，以約68至約72莫耳%為佳，基本上是約70莫耳%。

本發明所用的共聚酯是無規或交替共聚酯，而非團聯共聚酯。此共聚酯以無規共聚酯為佳。此處的無規共聚酯是指不同酯單體單元(即，[芳族二羧酸-二醇]單元和[脂族

五、發明說明 (7)

二羧酸—二醇]單元)不規則地位於鏈中。此處所謂的交替共聚酯是指共聚酯中之單體酯單元有一定順序交替。此處所謂團聯共聚酯是指由一種單體酯單元類型的相當長團塊與不同單體酯單元類型的相當長團塊連在一起而構成的共聚酯。

共聚酯之形成便利地以已知方式藉縮合反應或酯交換而進行，此通常於高至約275°C進行。

共聚酯的玻璃轉化溫度(Tg)以低於約50°C為佳，低於約45°C較佳，低於約35°C更佳，低於約30°C又更佳，基本上約25-30°C。

較佳情況中，膜的應力鬆弛性質使得對膜樣品施以和維持7%張力而變形之後，開始變形之後，該變形的10分鐘內，應力立刻降低至殘餘質低於原值的60%，以低於50%為佳，低於40%最佳。這樣的緊張條件下，膜於的應力絕對值(於與緊張相同方向測定)初時低於4.5公斤/平方毫米，以低於3.0公斤/平方毫米為佳，低於2.0公斤/平方毫米更佳，低於1.0公斤/平方毫米最佳。該變形10分鐘內的相關應力以低於1.7公斤/平方毫米為佳，低於1.3公斤/平方毫米較佳，低於0.9公斤/平方毫米更佳，低於0.4公斤/平方毫米最佳。較佳情況中，膜於機械方向(MD)和橫向(TD)皆具有前述的應力降低性及低初和殘留應力。

膜於機械方向和橫向的收縮率(以前述方式測定)以低於4%為佳，低於2%較佳，低於1%最佳。嫻於此技術者熟知在製膜的收縮和熱固定步驟期間內改變加工參數地控制最

五、發明說明 (8)

終膜之收縮率。

可以此技術熟知的慣用技巧形成膜。可根據下面所描述的程序，便利地藉壓出而形成膜。通常，此方法的步驟包含壓出熔融聚合物層、冷卻壓出物和使冷卻的壓出物於至少一個方向具有方向性。

此膜可以具有單軸方向性，但以具雙軸方向性為佳。可藉此技術中已知的任何方法製造方向膜，如：管狀或平面膜方法。於膜平面的兩個相互垂直方向拉伸，以達到令人滿意的機械和物理性質組合地獲致雙軸方向性。

管狀法中，可以壓出熱塑性聚酯管，之後冷卻，再加熱，之後以內部氣壓膨脹以引發橫向方向性及於會誘發縱向方向性的速率拉伸而同時獲致雙軸方向性。

較佳的平面膜法中，形成膜的共聚酯壓經縫隙模具並藉冷硬壓輥迅速冷卻以確保共聚酯被冷卻至非定形狀態。之後於至少一個方向於高於共聚酯之玻璃轉化溫度的溫度下，拉伸經驟冷的壓出物而賦予方向性。藉由先於一個方向(通常是縱向，即，通過膜拉伸機的向前方向)之後於橫向拉伸扁平、經驟冷的壓出物地賦予方向性。壓出物的向前拉伸能夠便利地於一組滾動滾輪或一對壓送輥間進行，之後，橫向拉伸於拉幅機設備中進行。或者，澆鑄膜可同時於雙軸拉幅機中於向前和橫向拉伸。通常將方向膜拉伸至各拉伸方向原尺寸的2至5倍，通常至少2.5倍，以不超過4.5倍為佳，不超過3.5倍更佳。基本上，拉伸溫度範圍是30至65°C，以30至50°C為佳，任何情況中，比共聚酯的T_g

五、發明說明 (9)

來得高，以比共聚酯的Tg高出約15°C為佳。雖然就平衡性質觀點，機械和橫向以相等地拉伸為佳，但不須如此。

拉伸膜可以藉由在限制尺寸時，於高於聚酯之玻璃轉化溫度但低於其熔點的溫度下熱固定，以引發聚酯的結晶化，而使尺寸穩定，並以此為佳。確實熱固定溫度和時間將視膜組成而定，但選用的條件不能使得膜的耐撕裂性大幅降低。此外，如果熱固定溫度太低，膜中發展的晶度會過低，且伴隨的非晶狀鏈鬆弛過低。此會降低膜的順形性，特別是會所不欲地提高膜在變形之後的初和殘餘應力。由這些限制，熱固定溫度通常約100至165°C，以約120至165°C為佳。尺寸鬆弛("前束(toe-in)")中，在熱固定步驟期間內，膜鬆弛至選定尺寸(高至約5%，基本上約2-4%)，可用以調整膜的收縮率。

根據本發明的另一特點，提出使用順形性及方向性之聚合膜，其包含共聚酯層衍生自：

- (i) 一或多種二醇；
- (ii) 芳族二羧酸；及
- (iii) 一或多種通式 $C_nH_{2n}(COOH)_2$ (其中，n是2至8)的脂族二羧酸，

其中，芳族二羧酸在共聚酯中的存在量由以共聚酯中的二羧酸組份總重計之60至85莫耳%，其中，共聚酯是無規或交替共聚酯，其中，對膜施以和維持7%張力而變形之後，在該變形的10分鐘內，膜的殘餘應力立刻降至低於原值的60%，其作為或用以製造順形性介質用於標誌、廣告、圖

五、發明說明 (10)

像和其他顯示應用，或者作為外層合物用於這樣的介質。

根據本發明的另一特點，提出順形性及方向性之聚合膜之使用，此膜包含共聚酯層衍生自：

- (i) 一或多種二醇；
- (ii) 芳族二羧酸；及
- (iii) 一或多種通式 $C_nH_{2n}(COOH)_2$ (其中， n 是2至8)的脂族二羧酸，

其中，芳族二羧酸在共聚酯中的存在量由以共聚酯中的二羧酸組份總重計之60至85莫耳%，其中，共聚酯是無規或交替共聚酯，其中，對膜施以和維持7%張力而變形之後，在該變形的10分鐘內，膜的殘餘應力立刻降至低於原值的60%；其作為用於標誌、廣告、圖像和其他顯示應用的介質中的順形層，或者作為這樣的介質中的外層合物。

根據本發明的另一特點，提出順形性及方向性之聚合膜之使用，此膜包含共聚酯層衍生自：

- (i) 一或多種二醇；
- (ii) 芳族二羧酸；及
- (iii) 一或多種通式 $C_nH_{2n}(COOH)_2$ (其中， n 是2至8)的脂族二羧酸，

其中，芳族二羧酸在共聚酯中的存在量由以共聚酯中的二羧酸組份總重計之60至85莫耳%，其中，共聚酯是無規或交替共聚酯，其中，對膜施以和維持7%張力而變形之後，在該變形的10分鐘內，膜的殘餘應力立刻降至低於原值的60%，其提供用於標誌、廣告、圖像和其他顯示應用之介

五、發明說明 (11)

質順形性或者作為這樣的介質的外層合物。

根據本發明的另一特點，提出順形性及方向性之聚合膜之製法，其包含熔融壓出共聚酯層，此共聚酯層衍生自：

- (i) 一或多種二醇；
- (ii) 芳族二羧酸；及
- (iii) 一或多種通式 $C_nH_{2n}(COOH)_2$ (其中， n 是2至8)的脂族二羧酸，

其中，芳族二羧酸在共聚酯中的存在量由以共聚酯中的二羧酸組份總重計之60至85莫耳%，其中，共聚酯是無規或交替共聚酯，另包含於至少一個方向拉伸壓出物的步驟。

此膜可以便利地含有製造聚合膜時任何常用的添加物。因此，可視情況適當地添加物劑，如：交聯劑、染料、顏料、孔隙劑、潤滑劑、抗氧化劑、自由基清除劑、UV吸收劑、熱安定劑、阻燃劑和抑制劑、防結塊劑、表面活性劑、助滑劑、亮光劑、光澤促進劑、prodegradent、黏度修飾劑和分散安定劑。特別地，膜可包含能夠改善製造期間內之操作和纏繞性的細粒填料。此細粒填料可以，如，是細粒無機填料或不相容的樹脂填料或二或多種這樣的填料之混合物。

所謂的"不相容"是指在膜的壓出和製造期間內之最高溫度下，樹脂不溶解或者實質上與聚合物不互溶。不相容樹脂存在通常會形成有孔隙的層，此意謂層包含含有至少一部分不連續密封槽的槽狀結構。適當不相容樹脂包括聚醯胺和烯烴聚合物，特別是分子中具高至6個碳原子的單- α -

五、發明說明 (12)

烯烴的均或共聚物。較佳材料包括低或高密度烯烴均聚物(特別是聚乙烯、聚丙烯或聚-4-甲基-1-戊烯)、烯烴共聚物(特別是乙烯-丙烯共聚物)或其中的二或多者之混合物。可以使用無規、團聯或接枝共聚物。

細粒無機填料包括慣用填料,特別是金屬或類金屬氧化物(如:氧化鋁、氧化矽(特別是沉澱或矽藻氧化矽和矽膠)和氧化鈦)、經鍛燒的瓷土和鹼金屬鹽(如:鈣和鋇的碳酸鹽和硫酸鹽)。細粒無機填料可以是有孔隙或無孔隙類型。適當的細粒無機填料可為均相且基本上由單一填料或化合物(如:二氧化鈦或硫酸鋇單一者)構成。或者,至少一部分填料可為非均相,主要填料與額外修飾用組份有關。例如,主要填料顆粒可經表面修飾劑(如:顏料、皂、表面偶合劑或其他修飾劑)處理,以促進或改變填料與形成膜的共聚酯之相容性。

較佳細粒無機填料包括二氧化鈦和二氧化矽。

二氧化鈦顆粒可以是銳鈦或金紅石晶體形式。二氧化鈦顆粒以主要包含金紅石為佳,至少60重量%是金紅石較佳,以至少80重量%為佳,特別是約100重量%。此顆粒可藉標準程序製得,如:氯化物法或硫酸鹽法。二氧化鈦顆粒可經塗覆,以經無機氧化物(如:鋁、鋯、鋅、鎂或它們的混合物)塗覆為佳。較佳情況中,塗料另包含有機化合物,如:脂肪酸,以鏈醇為佳,其以具8至30個碳原子為宜,12至24個碳原子為佳。聚二有機矽氧烷或聚有機氫矽氧烷(如:聚二甲基矽氧烷或聚甲基氫矽氧烷)是適當的

五、發明說明 (13)

有機化合物。此塗料適當地以水性懸浮液施用於二氧化鈦顆粒上。無機氧化物自水溶性化合物(如：鋁酸鈉、硫酸鋁、氫氧化鋁、硝酸鋁、矽酸或矽酸鈉)沉澱於水性懸浮液中。以二氧化鈦重量計，在二氧化鈦上的塗層以含1至12%無機氧化物為佳，以含0.5至3%有機化合物為佳。

無機填料應為細粒，體積分佈居中粒徑(相當於所有顆粒的50%體積之球形粒粒徑，由體積%和直徑關係圖的累計分佈曲線得知)通常被稱為" $D(v,0.5)$ "，其以在0.01至5微米範圍內為佳，0.05至1.5微米範圍內更佳，特別是0.15至1.2微米。

無機填料顆粒的尺寸分佈也是重要參數，例如，過大顆粒存在會使得膜有難看的"斑點"，肉眼會看到膜中的各種填料顆粒存在。較佳情況中，摻入膜中的無機填料顆粒真實顆粒尺寸不超過30微米。可藉此技藝已知的過篩方式移除超過此尺寸的顆粒。但過篩操作不一定能夠成功地去除所有大於選定尺寸的顆粒。因此，實施上，99.9%無機填料顆粒不應超過30微米，以不應超過20微米為佳，不應超過15微米更佳。較佳情況中，至少90體積%(至少95體積%更佳)無機填料顆粒的體積分佈居中粒徑在±0.8微米範圍內，以在±0.5微米範圍內為佳。

可藉電子顯微鏡、Coulter計數器、沉積分析和靜態或動態光散射測定填料顆粒粒徑。以雷射光繞射為基礎的技巧較佳。可以藉由繪出選定粒徑以下之顆粒體積%的累計分佈曲線圖及測定50%而測得居中粒徑。

五、發明說明 (14)

層之組成中的組份可以慣用方式混在一起。例如，藉由與單體反應物(其衍生出形成膜的共聚酯)混合，或者，組份與共聚酯混合(顛動或乾摻合或於壓出機中混合)，之後冷卻，及通常粉碎成顆粒或碎片。也可以使用母體混合技術。

較佳實施例中，本發明的膜透光，根據標準ASTM D 1003測定，散射可見光%(濁度) $<10\%$ ，以 $<6\%$ 為佳， $<3.5\%$ 較佳，特別是 $<2\%$ 。此實施例中，填料基本上僅少量存在，通常不超過選定層的 0.5% ，以低於 0.2 重量%為佳。

另一實施例中，膜不透光且經填充度高，較佳情況中，透光密度(Transmission Optical Density; TOD(Sakura Densitometer; type PDA 65; 透光模式))在 0.1 至 2.0 範圍內， 0.2 至 1.5 為佳， 0.25 至 1.25 較佳， 0.35 至 0.75 更佳， 0.45 至 0.65 特別佳。在聚合物摻合物中摻入有效量的不透光劑就能簡便地使膜不透光。適當的不透光劑包括不相容的樹脂填料、細粒無機填料或二或多種前述這樣的填料之混合物。以聚合物層重量計，存在於選定層中的填料量以在 1% 至 30% 範圍內為佳， 3% 至 20% 範圍內更佳，特別是 4% 至 15% ，特別是 5% 至 10 重量%。

不透光膜表面的白化指數(以此處所述方法測定)在 60 至 120 範圍內，以 80 至 110 為佳，特別是 90 至 105 ，更特別是 95 至 100 單位。

膜表面可以有一或多個其他聚合物層或塗料。任何塗覆

五、發明說明 (15)

以於"同步(in-line)"進行為佳。

一個實施例中，額外塗層包含"助滑塗層"以改善膜的操作和纏結性。適當的助滑塗層可以是，如，丙烯酸和/或異丁烯酸系聚合型樹脂的不連續層，其可視情況地另包含交聯劑(如：EP-A-0408197中所述者，茲將其中所揭示者列入參考)。另一助滑塗料可包含矽酸鉀塗料，如，美國專利案第5925428和5882798中所揭示者，茲將其中所揭示者列入參考。

另一實施例中，膜的一面上有硬塗層或耐刮層及選用的底塗層(如US-3443950中所揭示者)介於膜和硬塗層之間。此硬塗層提供膜機械保護程度，以Taber磨蝕試驗(ASTM Method D-1044)依樣品的濁度(ASTM Method D-1003測得)評斷。適當的硬塗層揭示於，如，US-3708225、US-4177315、US-4309319、US-4436851和US-4455205，茲將其中所揭示者列入參考。

另一實施例中，膜的一個表面上有黏著層。此黏著層可包含任何適當黏著劑，如：壓敏性黏著劑，以使得膜可置於且容易重置於表面上及最後自表面移除且不會殘留黏著劑者為佳。適當重置黏著劑述於US-4882211，名稱是Note Stix®。其他適當黏著劑述於US-5198301，特別地，US-3691140和US-4735837描述可重置黏著劑。茲將這些文獻中之關於黏著劑組成物的描述列入參考。也可以使用永久黏著劑。較佳情況中，膜亦包含鬆弛層，其可移動黏著於黏著層，此為此技術中習知者。

五、發明說明 (16)

另一實施例中，膜的一個表面上有可印刷或接受墨水的層，及選用的底層(此如 EP-0680409、EP-0429179、EP-0408197、EP-0576179 或 WO-97/37849 中所揭示者，茲將其中所揭示者列入參考)介於膜和可印刷或接受墨水的層之間，以提高黏著性。適當之可印刷或接受墨水的層揭示於，如，EP-0696516、US-5888635、US-5663030、EP-0289162、EP-0349141、EP-0111819 和 EP-0680409 中，茲將其中所揭示者列入參考。

有須要時，膜的外露表面可被施以化學或物理表面修飾處理，以改善表面後後續施用層之間的結合性。因為簡單和有效性，較佳處理是使膜的外露表面暴於高壓電力和電暈放電條件下。或者，膜可以此技術已知的物劑事先處理，以在底質聚合物上構成溶劑或溶脹作用。特別適合用以處理聚酯底質的這樣的物劑的例子包括溶解於一般有機溶劑中的鹵化酚，如：對-氯-間-甲酚、2,4-二氯酚、2,4,5-或2,4,6-三氯酚或4-氯間苯二酚於丙酮或甲醇中之溶液。

使用電暈放電的較佳處理可以在空氣中於大氣壓以慣用設備使用高頻率、高電壓產生器(以電能輸出為1至20千瓦特，電壓1至100千伏特為佳)進行。放電通常藉由使膜以線性速率1.0至500米/分鐘為佳地通過放電區的介電載體滾筒上方而達成。放電電極與移動膜表面間的距離可以是0.1至10.0毫米。

以附圖1至4說明本發明，附圖中，以變形之後，應力(公斤力/平方毫米)與時間的關係圖，或者，以變形之後，

五、發明說明 (17)

應力降低(相對於變形之後立刻測得的應力之應力%)與時間的關係圖展現膜的應力鬆弛性質。

附圖1所示者是實例6、實例9和實例12的應力鬆弛圖，其顯示拉伸比對於機械方向上的應力鬆弛之影響。實例6、9和12之機械方向和橫向的拉伸率分別是2.5、3.5和4.5倍。數據顯示變形程度較高時，拉伸率提高膜之機械方向的初和殘餘應力。

附圖2所示者是實例6、實例9和實例12於機械方向上的應力鬆弛與時間 t 的關係圖， $t=0$ 時的應力是 $a\%$ 。此數據顯示拉伸率低會使得應力鬆弛程度較大。

附圖3和4所示者是相當於附圖1和2的數據，但所示數據係關於實例6、9和12的膜之橫向的數據。附圖3與附圖1的數據差異在於膜的橫向初和殘餘應力隨著拉伸率的提高而變高。但附圖4顯示，儘管各膜於試驗下的內部應力不同，所有例子於橫向的應力鬆弛程度類似。

下列試驗法可用以測定聚合膜的某些性質：

- (i) 廣角濁度，使用Hazegard System XL-211根據ASTM D 1003-61測定。
- (ii) 白化指數，使用Colorgard System 2000, Model/45 (Pacific Scientific製造)基於ASTM D313描述的原理測定。
- (iii) 應力和應力鬆弛，膜樣品於 21°C (室溫)在Instron Extensometer, model 4464中拉伸7%，試驗期間內維持於此拉伸率。10分鐘之後，Instron儀器亦週期性地測定和記

五、發明說明 (18)

錄使樣品維持此拉伸率所施載量。由這些讀值，計算膜內的應力，以測得應力對時間作圖，得到應力鬆弛圖。

(iv) 除非特別聲明，收縮率係使用 Perkin-Elmer TMA-7 儀器測定。膜樣品在空氣中於最小載量加熱至 100°C 並使其自然收縮 60 分鐘。冷卻至室溫之後，測得最終收縮率並以相對於樣品原長度的百分比表示。

為與 PVC 膜比較，另一方法用於初尺寸 100 毫米 x 100 毫米的膜樣品，此樣品於 100°C 未緊張地加熱(請見附表 2 和實例 9 及 p-PVC 比較例)。冷卻之後，再度測得相對於試樣原長度的 MD 和 TD 軸收縮率。

(v) 使用以下述方式測定的兩個參數，即，"最大載量" 和 "撕裂韌度"，定出本發明之膜的撕裂特性。

最大載量是膜開始撕裂所須力量，即，開始撕裂時的載量，其根據 ASTM D1004-94A (Graves 撕裂試驗) 測定。此參數在 ASTM D1004-94A 中稱為初撕裂耐力，以牛頓或公斤力表示。此處報導的最大載量值被簡化至參考厚度為 50 微米的情況。

依膜的 Graves 面積(述於 EP-A-0592284)測定撕裂韌度。Graves 面積是以數學方式積分進行 Graves 撕裂試驗 (ASTM D1004-94A) (即，試驗期間內，具有用於 Graves 撕裂試驗之特定形狀的膜樣品夾在兩個以固定速率朝相反方向前進相對夾口之間，以使得撕裂應力集中於小範圍內) 所得膜的應力和張力關係圖曲線下方面積得到的值。此應力定義為記錄載量除以相對於試樣切口之膜的初截面積。張力定

五、發明說明 (19)

義為此試驗期間內，夾口之間的距離變化(Δl)與夾口初距離(l)之間的比值(即， $\Delta l/l$)。因此，可以將撕裂韌度視為使膜失效所須總能量，即，膜在失效之前吸收能量的能力。應瞭解，相較於撕裂韌度值較低的膜，撕裂韌度值相當大的膜失效所須總能量較大。撕裂韌度會視試驗是否於膜的機械方向或橫向進行而改變。較佳情況中，根據本發明的膜在膜的一個方向上的撕裂韌度等於至少0.3公斤/平方毫米，以至少0.6公斤/平方毫米為佳，至少0.9公斤/平方毫米更佳。

以下列實例進一步說明本發明。應瞭解實例僅作說明之用，不欲限制本發明。可以不違背本發明之範圍地加以修飾。

實例

用於製備實例1至14及實例15至17膜之共聚酯分別具有33000及18000之數目平均分子量(M_n)。

使用此處所述的慣用技巧合成一系列共聚酯組成物，由彼製得膜。製膜的一般方法如下。共聚酯膜的特定細節和其應力鬆弛性質示於附表1。附表1中的 T_g 值是指共聚酯本身而非膜。此共聚酯皆以含有己二酸(AA)作為共聚單體的聚(對苯二甲酸乙二酯)為基礎。附表1中所列的己二酸量是相對於共聚酯中的二羧酸總含量之百分比(即，經己二酸取代的一般PET配方的對苯二甲酸量)。一些共聚酯亦含有第二種二醇(新戊二醇(nPG)或環己烷二甲醇(CHDM))作為共聚單體。所列第二種二醇的量以相對於共聚酯的二醇

五、發明說明 (20)

總量之%表示。

此聚合物組成物壓出並澆於經冷卻的旋轉滾筒上，大部分情況中，施以後續拉伸操作，此如此處所述者。此包含先於壓出方向於45°C拉伸此膜，之後於側邊於45°C進行第二個拉伸步驟。以此方式製得的膜在附表1中標示為"SEQ"。一些情況中，向前和側面拉伸同時進行，以此方式製得的膜在附表1中標示為"SIM"。此雙軸膜以慣用裝置於完全緊張的狀態拉伸膜熱固定。拉伸率(即，各方向中，經拉伸尺寸與原尺寸比值)和熱固定溫度示於附圖1。SEQ是指先後向前和側面拉伸；SIM代表同時進行兩種拉伸。

使用此處所述的應力鬆弛試驗定出膜的特性，其結果示於附表1。應力鬆弛值是指膜樣品於室溫施以並維持固定緊張7%達設定時間(3或10分鐘)之後的殘餘應力。測定機械方向(MD)和橫向(TD)，計算殘餘應力%。

如前述者，其結果亦以圖示於附圖1至4中。

附表1中的數據顯示本發明之膜的應力鬆弛良好，10分鐘之後，一些膜的殘餘應力低至38%，絕對值約0.6公斤/平方毫米。

五、發明說明 (21)

實例	組成	T _g (°C)	拉伸比 MD × SD	熱固定 (°C)	最大應力 (公斤/平方毫米) 0分鐘		3分鐘之後的應力(公斤/平方毫米)				10分鐘之後的應力(公斤/平方毫米)			
					MD	TD	MD	MD (%)	TD	TD (%)	MD	MD (%)	TD	TD (%)
1	29.4% AA	20°	2.6 × 3.1	100°	2.96	3.85	1.42	48	1.85	48	1.23	42	1.6	42
2			SEO	120°	2.73	2.59	1.25	46	1.14	44	1.09	40	0.99	38
3				160°	1.32	1.21	0.553	42	0.557	46	0.48	36	0.48	40
4	29.4% AA	20°	2.5 × 2.5	100°	1.97	2.24	0.906	46	1.01	45	0.78	40	0.87	39
5			SEO	120°	1.34	1.55	0.632	47	0.697	45	0.55	41	0.6	39
6				160°	0.89	0.89	0.4	45	0.42	47	0.35	39	0.36	41
7	29.4% AA	20°	3.5 × 3.5	100°	3.54	4.36	1.7	48	2.27	52	1.47	42	1.96	45
8			SEO	120°	2.85	3.21	1.4	49	1.54	48	1.21	42	1.33	42
9				160°	1.46	1.52	0.64	44	0.67	44	0.55	38	0.58	38
10	29.4% AA	20°	4.5 × 4.5	100°	2.01	2.66	1	50	1.41	53	0.87	43	1.22	46
11			SFO	120°	2.26	2.62	1.13	50	1.39	53	0.98	43	1.2	46
12				160°	1.9	1.67	0.99	52	0.8	48	0.85	45	0.7	42
13	29.4% AA	20°	4.5 × 4.5	100°	3.76	4.04	1.95	52	2.02	50	1.69	45	1.75	43
14			SM	120°	3.95	3.81	1.98	50	1.83	48	1.71	43	1.58	42
15	28% AA	31°	3.5 × 3.5	100°	4.441		1.961	44			1.628	37		
16			SEO	120°	3.206		1.383	43			1.278	40		
17				160°	2.077		0.782	37			0.648	31		
18	24% AA	40°	3.5 × 3.5	100°	7.029		3.23	46			2.994	43		
19	7% nPG		SFO	120°	8.238		2.734	33			2.315	28		
20				160°	4.564		1.349	30			0.974	21		
21	24% AA	41°	3.5 × 3.5	100°	7.103		3.061	43			2.721	38		
22	10% ClDM		SFO	120°	6.287		2.727	43			2.401	38		
23				160°	4.504		1.511	34			1.174	26		

附表1

五、發明說明 (22)

亦使用此處所述的試驗法測定膜的收縮率以定出其特徵。使用此處所述的交替試驗法(即，見方試樣100毫米x100毫米在空氣爐中於100°C)分析實例9和p-PVC比較例。其結果示於附表2。

表2

實例	收縮%		
	MD	TD	平均
4	2.1	-1.6	0.25
5	0.8	0.2	0.5
6	1.2	0	0.8
10	0.5	-0.6	-0.05
11	0.8	1.4	1.1
12	2.4	1.6	2.1
9	2.2	1.8	2.0
p-PVC比較例	6.0	2.0	4.0

收縮%的負值代表在所用試驗中膨脹。

數據顯示，所有例子中，本發明的共聚酯膜的尺寸安定性都比塑化的PVC比較例來得好，於最適條件下製造時，收縮性質顯然較佳。

亦使用此處所述試驗方法，測定膜的耐撕裂性以定出其特徵。其結果示於附表3。

五、發明說明 (23)

表 3

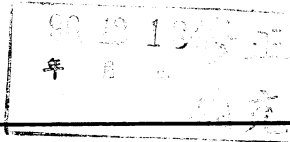
實例	以Graves法測得MD的耐撕裂性	
	最大載量 (50微米膜)(公斤力)	撕裂韌度 (公斤/平方毫米)
4	1.436	1.779
5	1.680	2.194
7	1.206	1.272
8	1.588	1.388
9	1.106	1.366
10	2.250	0.938
11	1.778	0.927
15	2.227	0.669
17	1.191	0.722
18	2.058	0.756
20	1.335	0.989
21	2.191	0.773
23	1.288	0.843
p-pvc比較例	0.766	0.536

結果顯示，所有例子中，本發明的膜之耐撕裂性皆優於塑化的PVC比較例。

圖式簡單說明

圖1所示者是實例6、實例9和實例12的應力鬆弛圖，其顯示拉伸比對於機械方向上的應力鬆弛之影響。

裝
訂
線



五、發明說明 (24)

圖2所示者是實例6、實例9和實例12於機械方向上的應力鬆弛與時間 t 的關係圖， $t=0$ 時的應力是 $a\%$ 。

圖3和4所示者是相當圖1和2的數據，但所示數據係關於實例6、9和12的膜之橫向的數據。

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱:具順形性之共聚酯膜)

一種順形性及方向性之聚合膜，其包含衍生自下列之共聚酯層：

- (i) 一或多種二醇；
- (ii) 芳族二羧酸；及
- (iii) 一或多種通式 $C_nH_{2n}(COOH)_2$ (其中， n 是 2 至 8) 的脂族二羧酸，

其中，芳族二羧酸在共聚酯中的存在量由以共聚酯中的二羧酸組份總重計之 60 至 85 莫耳%，其中，共聚酯是無規或交替共聚酯，其中，對膜施以和維持 7% 張力而變形之後，變形之後，在該變形的 10 分鐘內，膜的殘餘應力立刻降至低於原值的 60%；其作為用於標誌、廣告、圖像和其他顯示應用的順形性介質，或者作為用於這樣的介質的外層合物之用途。

英文發明摘要(發明之名稱: CONFORMABLE COPOLYESTER FILM)

A conformable oriented polymeric film comprising a layer of copolyester derived from:

- (i) one or more diol(s);
- (ii) an aromatic dicarboxylic acid; and
- (iii) one or more aliphatic dicarboxylic acid(s) of the general formula $C_nH_{2n}(COOH)_2$ wherein n is 2 to 8,

wherein the aromatic dicarboxylic acid is present in the copolyester in an amount of from 60 to 85 mole % based on the total amount of dicarboxylic acid components in the copolyester, wherein the copolyester is a random or alternating copolyester, and wherein after deformation by subjecting and maintaining the film to 7% strain, the stress within the film immediately after deformation dissipates to a residual value of less than 60% of the original value within 10 minutes of said deformation; and use thereof as a conformable medium for signage, advertising, graphic art and other display applications or as an overlamine for such media.

六、申請專利範圍

1. 一種具順形性及方向性之聚合膜，其包含衍生自下列之共聚酯層：
 - (i) 一或多種二醇；
 - (ii) 芳族二羧酸；及
 - (iii) 一或多種通式 $C_nH_{2n}(COOH)_2$ (其中， n 是2至8)的脂族二羧酸，其中，芳族二羧酸在共聚酯中的存在量由以共聚酯中的二羧酸組份總重計之60至85莫耳%，其中，共聚酯是無規或交替共聚酯，其中，對膜施以和維持7%張力而變形之後，變形之後，在該變形的10分鐘內，膜的殘餘應力立刻降至低於原值的60%。
2. 如申請專利範圍第1項之膜，其中，其具雙軸方向性。
3. 如申請專利範圍第1或2項之膜，其中，共聚酯係衍生自單一種二醇。
4. 如申請專利範圍第1或2項之膜，其中，共聚酯係衍生自乙二醇。
5. 如申請專利範圍第1或2項之膜，其中，芳族二羧酸是對苯二甲酸。
6. 如申請專利範圍第1或2項之膜，其中，共聚酯係衍生自單一種脂族二羧酸。
7. 如申請專利範圍第1或2項之膜，其中，該脂族二羧酸是丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸或癸二酸。
8. 如申請專利範圍第1或2項之膜，其中，該脂族二羧酸是

六、申請專利範圍

己二酸。

9. 如申請專利範圍第1或2項之膜，其中，該芳族二羧酸在共聚酯中的存在量是以共聚酯中之二羧酸組份總量計之65至75莫耳%。
10. 如申請專利範圍第1或2項之膜，其中，該共聚酯是無規共聚酯。
11. 如申請專利範圍第1或2項之膜，其中，該共聚酯的玻璃轉化溫度低於35°C。
12. 如申請專利範圍第1或2項之膜，其中，對膜施以並維持7%張力而變形之後，變形之後，在該變形的10分鐘內，膜的殘餘應力立刻降至低於原值的40%。
13. 如申請專利範圍第1或2項之膜，其中，對膜施以並維持7%張力而變形之後，膜的初應力低於4.5公斤/平方毫米。
14. 如申請專利範圍第1或2項之膜，其中，對膜施以並維持7%張力而變形之後，該變形10分鐘內的殘餘應力低於1.7公斤/平方毫米。
15. 如申請專利範圍第1或2項之膜，其中，在空氣中於100°C處理60分鐘之後，機械方向和橫向的收縮率皆低於4%。
16. 一種順形性膜，其係作為或用以製造用於標誌、廣告、圖像和其他顯示應用的順形性介質，或者作為此等介質中的外層合物，該順形性膜包含衍生自下列之共聚酯層：

六、申請專利範圍

- (i) 一或多種二醇；
- (ii) 芳族二羧酸；及
- (iii) 一或多種通式 $C_nH_{2n}(COOH)_2$ (其中， n 是2至8)的脂族二羧酸，

其中，芳族二羧酸在共聚酯中的存在量由以共聚酯中的二羧酸組份總重計之60至85莫耳%，其中，共聚酯是無規或交替共聚酯，其中，對膜施以和維持7%張力而變形之後，變形之後，在該變形的10分鐘內，膜的殘餘應力立刻降至低於原值的60%。

17. 一種製造順形性及方向性之聚合膜之方法，該膜之特徵在於對膜施以和維持7%張力而變形之後，變形之後，在該變形的10分鐘內，膜的殘餘應力立刻降至低於原值的60%，該方法其包含熔融壓出共聚酯層，此共聚酯層衍生自：

- (i) 一或多種二醇；
- (ii) 芳族二羧酸；及
- (iii) 一或多種通式 $C_nH_{2n}(COOH)_2$ (其中， n 是2至8)的脂族二羧酸，

其中，芳族二羧酸在共聚酯中的存在量由以共聚酯中的二羧酸組份總重計之60至85莫耳%，其中，共聚酯是無規或交替共聚酯，及該方法另包含於至少一個方向拉伸壓出物及之後在100至165°C的溫度下熱固定之步驟。

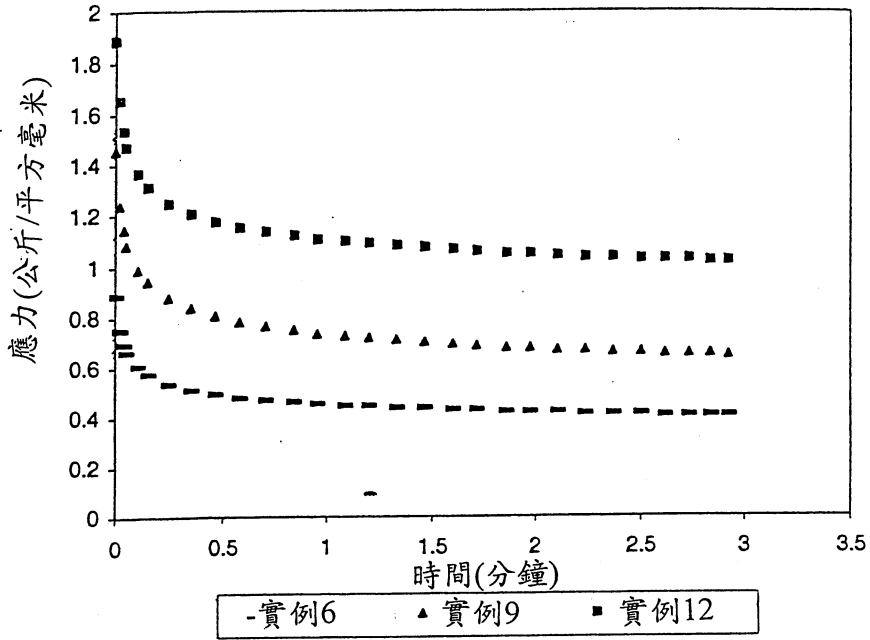


圖 1

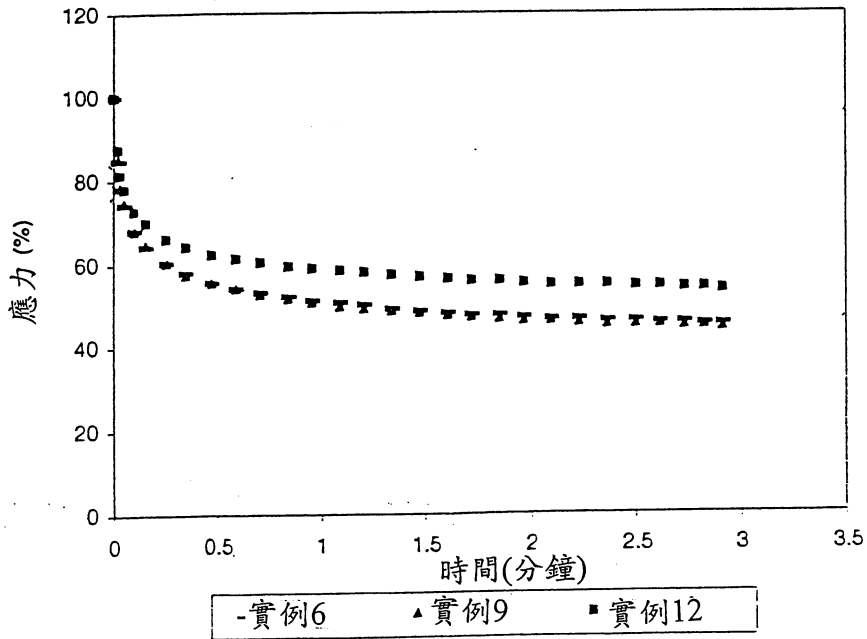


圖 2

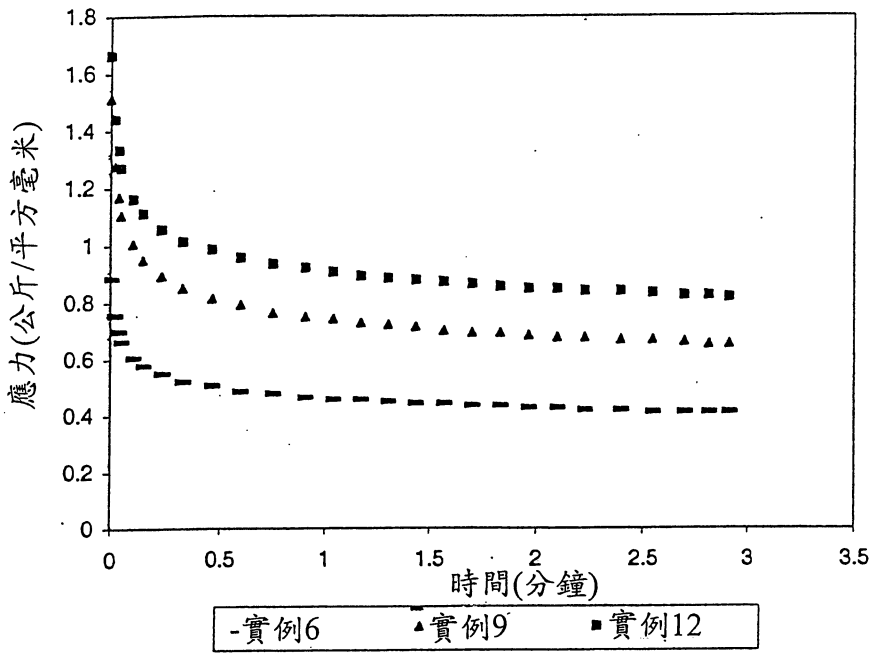


圖 3

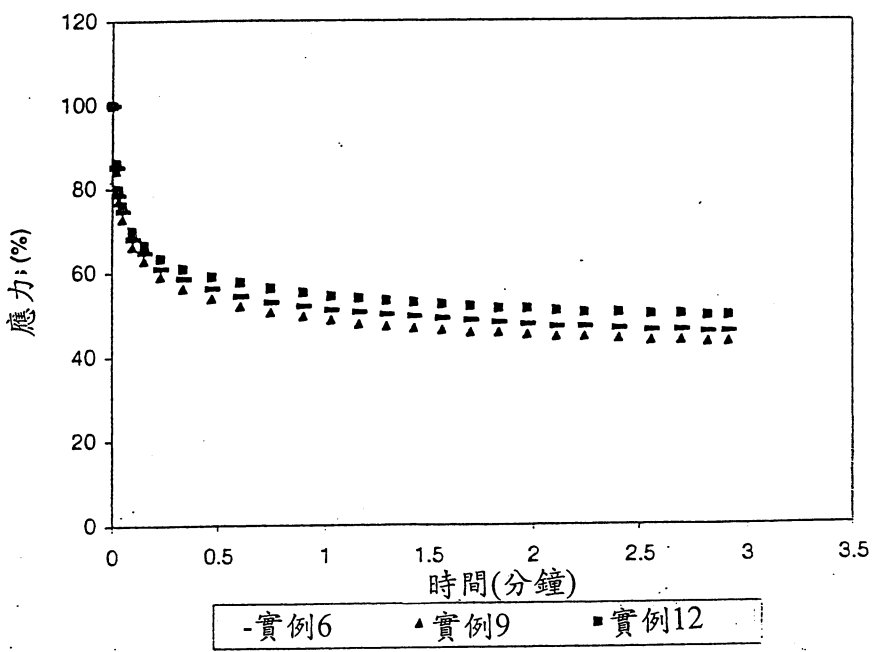


圖 4