



(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 202313326 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：111131828

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 24 日

(51)Int. Cl.：

B32B9/00 (2006.01)**B32B27/20 (2006.01)****B32B27/36 (2006.01)****B32B27/30 (2006.01)****B32B27/40 (2006.01)****B65D65/40 (2006.01)**

(30)優先權：2021/08/25 日本

2021-137339

(71)申請人：日商東洋紡股份有限公司(日本) TOYOBO CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：山崎敦史 YAMAZAKI, ATSUSHI (JP)；後藤考道 GOTO, TAKAMICHI (JP)；山口雄也 YAMAGUCHI, YUYA (JP)

(74)代理人：王彥評；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 62 頁

(54)名稱

積層薄膜

(57)摘要

本發明之課題係一種在基材薄膜的單面具有被覆層及無機薄膜層之積層薄膜，其特徵係前述積層薄膜滿足下述(a)~(d)的要件。

(a)前述基材薄膜含有從寶特瓶化學回收來的聚酯樹脂；

(b)前述積層薄膜之無機薄膜層面的表面硬度為 120N/mm^2 以下；

(c)前述積層薄膜的無機薄膜層面/相反側面的靜摩擦係數 μ_s 及動摩擦係數 μ_d 均為 $0.20 \sim 0.40$ 的範圍；

(d)前述積層薄膜之 $2\mu\text{m}$ 見方中的算術平均粗糙度 Ra 為 $2.0 \sim 6.0\text{nm}$ 的範圍。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

積層薄膜

【中文】

本發明之課題係一種在基材薄膜的單面具有被覆層及無機薄膜層之積層薄膜，其特徵係前述積層薄膜滿足下述(a)～(d)的要件。

(a)前述基材薄膜含有從寶特瓶化學回收來的聚酯樹脂；

(b)前述積層薄膜之無機薄膜層面的表面硬度為 120N/mm^2 以下；

(c)前述積層薄膜的無機薄膜層面/相反側面的靜摩擦係數 μ_s 及動摩擦係數 μ_d 均為 $0.20\sim 0.40$ 的範圍；

(d)前述積層薄膜之 $2\mu\text{m}$ 見方中的算術平均粗糙度Ra為 $2.0\sim 6.0\text{nm}$ 的範圍。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

積層薄膜

【技術領域】

【0001】本發明係關於食品、醫藥品、工業製品等的包裝區域中所使用的積層薄膜。更詳言之，關於一種在使用從寶特瓶回收來的聚酯樹脂之基材薄膜層上依序具有無機薄膜層及保護層而形成的積層薄膜，其係阻隔性、接著性及加工性優異的積層薄膜。

【先前技術】

【0002】近年來，以歐洲為首的世界各國中，正在強化減少使用一次性塑膠的規範。其背景為國際上對資源循環的意識高漲、新興國家中垃圾問題的日益嚴重。因此，針對食品、醫藥品等所需要的塑膠製包裝材料，從 3R(回收(recycle)、重複利用(reuse)、減量(reduce))的觀點，亦要求環境對應型的製品。

【0003】作為前述的對環境友善的包裝材料所需要的性能，可列舉：由回收材料製成、具有能阻隔各種氣體並延長賞味期限的阻氣性能、使用環境負荷少的材料(例如不使用有機溶劑、材料的使用量本身少)等。

【0004】作為具代表性的回收材料，已知有從寶特瓶回收來的聚酯樹脂，且已知有在不損及生產性、品質下從源自低聚物含量少的寶特瓶之聚酯樹脂製成靜電所引起的問題少的瓶體纏繞標籤用聚酯薄膜這樣的技術(參照例如專利文獻 1)。由於今後環境規範的提高，可

預見對於作為這般薄膜用途的需求會擴大。

【0005】另一方面，在需要阻斷水蒸氣及氧等的各種氣體的食品用途中，一般係使用阻氣性積層體，其係在由塑膠構成之基材薄膜的表面，形成包含鋁等的金屬薄膜、包含氧化矽及氧化鋁等的無機氧化物的無機薄膜。其中，形成氧化矽及氧化鋁、此等混合物等的無機氧化物的薄膜(無機薄膜層)之物，由於不需要使用鋁箔，甚至為透明且可確認內容物，因此被廣泛使用。

【0006】關於前述的回收材料與無機薄膜構成的阻氣薄膜，已提案有一種積層薄膜，其係使用從寶特瓶回收來的聚酯樹脂，由於是低熱收縮性、厚度不均小，故作成具備無機薄膜層及密封劑(sealant)層的阻氣性積層薄膜時，展現良好的阻氣性(例如專利文獻 2)。然而，相關的先前技術中，在要求更高阻隔性能的使用方面仍不充分。又，並未針對耐蒸煮(retort)性能、或薄膜的加工適性進行論究。再者，無機薄膜層還存在容易因彎曲等的物理性損傷而膜破裂致使阻隔性降低的問題。

【0007】作為在蒸煮處理後仍保持阻隔性及接著性的手段，已報告有在基材薄膜與例如藉由蒸鍍法所形成的無機薄膜層之間，設置含呋啉基水溶性聚合物構成的被覆層(參照例如專利文獻 3)。在基材薄膜與無機薄膜之間設置被覆層，也可以在基材的製膜中連續進行，與在無機薄膜上形成保護層相比，預估有大幅的成本降低。然而，上述構成的情形中，由於被覆層本身並無阻氣性，對於阻氣性的貢獻主要只有無機薄膜層，因此存

在阻氣性不充分的問題。又，上述現有技術並未意識到基材要使用環境負荷少者，而存在對環境的負荷大的顧慮。

【0008】作為提高由無機薄膜構成之薄膜的阻隔性之手段，已嘗試在無機薄膜上進一步設置具有阻氣性的保護層。例如，可列舉：在無機薄膜上塗布水溶性高分子與無機層狀化合物及金屬醇鹽或其水解物，並藉由溶膠凝膠法在無機薄膜上形成含無機層狀化合物之無機物與水溶性高分子的複合體之方法；或在無機薄膜上塗布含間苯二甲基的聚胺基甲酸酯而成的積層體（參照例如專利文獻4）。惟，設置保護層會增加加工步驟，在成本增加及環境負荷方面有所顧慮。又，為了藉由保護層提高阻隔性能，必須使用一定以上的膜厚及特殊的塗層材料，這也會成為成本增加及環境負荷的原因之一而有問題。再者，上述現有技術並未意識到基材要使用環境負荷少者，而存在對環境的負荷大的顧慮。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻1]日本特開2012-91862號公報

[專利文獻2]日本特許第6500629號公報

[專利文獻3]日本特許第5560708號公報

[專利文獻4]日本特許第4524463號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0010】上述專利文獻 2 中，對於無機薄膜層的阻氣性尚有改良的餘地，且並未針對蒸煮性及加工適性進行探討。上述專利文獻 3 中，對於無機薄膜層的阻氣性能尚有改良的餘地，且並未考慮到對於環境的負荷。上述專利文獻 4 中，並未考慮到對於環境的負荷。

【0011】本發明係以相關的現有技術的課題為背景而完成者。

亦即，提供一種在使用從寶特瓶回收來的聚酯樹脂而成之基材薄膜層上具有被覆層、無機薄膜層的環境對應型積層薄膜，其係阻隔性能優異，甚至在蒸煮殺菌這類的嚴酷濕熱處理後仍能維持阻隔性及接著性，且加工性優異的積層薄膜。

[用以解決課題之手段]

【0012】本發明人等發現藉由控制使用從寶特瓶回收來的聚酯樹脂之環境對應型基材薄膜的表面硬度可以提升無機薄膜層的阻隔性，且進一步發現藉由在基材與無機薄膜層之間設置被覆層可以在蒸煮處理這類的嚴酷濕熱處理後仍能維持其阻隔性及接著性，而完成了本發明。

【0013】亦即本發明包含以下的構成。

(1)一種積層薄膜，其係在基材薄膜的單面具有被覆層及無機薄膜層之積層薄膜，其特徵係前述積層薄膜滿足下述(a)～(d)的要件。

(a)前述基材薄膜含有從寶特瓶化學回收來的聚酯樹脂。

(b)前述積層薄膜之無機薄膜層面的表面硬度為 120N/mm^2 以下。

(c)前述積層薄膜的無機薄膜層面/相反側面的靜摩擦係數 μ_s 及動摩擦係數 μ_d 均為 $0.20\sim 0.40$ 的範圍。

(d)前述積層薄膜之 $2\mu\text{m}$ 見方中的算術平均粗糙度 R_a 為 $2.0\sim 6.0\text{nm}$ 的範圍。

(2)如(1)所記載之積層薄膜，其中前述被覆層含有具有呋唑啉基或碳二亞胺基的樹脂為構成成分。

(3)如(1)或(2)所記載之積層薄膜，其中相對於構成前述基材薄膜之全聚酯樹脂中的全部羧酸成分而言之間苯二甲酸成分的含有率為 5.0 莫耳%以下。

(4)如(1)～(3)中任一項所記載之積層薄膜，其中前述無機薄膜層為氧化鋁、或氧化矽與氧化鋁之複合氧化物的層。

(5)如(1)～(4)中任一項所記載之積層薄膜，其中在前述無機薄膜層上具有含有胺基甲酸酯樹脂的保護層。

(6)一種包裝材料，其係在前述(1)～(5)中任一項所記載之積層薄膜的單面積層密封劑層而成。

[發明之效果]

【0014】根據本案發明，可提供一種積層薄膜，其係使用回收材料，同時，無機薄膜層的阻氣性優異，且在蒸煮殺菌這類的嚴酷濕熱處理後阻隔性及接著性仍優異。而且，本發明之積層薄膜由於加工步驟少且加工性優異而可容易製造，因此經濟性與生產安定性兩者均優異，可提供均質特性的阻氣性薄膜。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0015】以下，針對本發明進行詳細說明。

[基材薄膜]

本發明的基材薄膜中，雙軸配向聚酯薄膜較佳使用下述的將寶特瓶回收使用的聚酯樹脂。藉由使用將寶特瓶回收使用的聚酯樹脂，可提高薄膜中的回收原料比率，能得到顧及環境的薄膜。

作為本發明中將寶特瓶回收使用的聚酯樹脂，較佳可使用：藉由將從市場、社會所回收的用過的寶特瓶進行挑選、粉碎、清洗以充分去除表面的污垢、異物後曝曬於高溫下並高度清洗殘留在樹脂內部的污染物質等後進行再次粒料化的物理再生法所得之聚酯樹脂(以下，有稱為機械回收聚酯樹脂的情形)；及藉由將用過的包裝容器所含的聚酯樹脂分解至單體等級後進行污染物質等的去除並進行再次聚合所得之聚酯樹脂(以下，有稱為化學回收聚酯樹脂的情形)中的任一者，但是從衛生性的觀點來看，可謂更佳為化學回收聚酯樹脂。本發明之基材薄膜至少含有化學回收聚酯樹脂作為必要成分。

【0016】本發明之雙軸配向聚酯薄膜中使用的將寶特瓶回收使用的聚酯樹脂，係將以聚對苯二甲酸乙二酯為主體的容器的回收品為主體者，例如，可較佳地使用茶飲料、清涼飲料等飲料用容器的回收品，可以予以適

當配向，較佳為無色者，但也可以含有些許的著色成分。

【0017】可較佳地利用的包含寶特瓶在內的從市場、社會所回收的再生原料，係以通常的聚合法及固相聚合法所製造、成型的聚酯，較佳為以聚對苯二甲酸乙二酯為主體者，包含其他聚酯成分、共聚成分也無妨。也可以包含作為觸媒之銻、銻、鈦等的金屬化合物、作為安定劑之磷化合物等。通常寶特瓶用的聚酯中大多使用銻作為觸媒，若使用寶特瓶再生原料進行薄膜化的話，則成為薄膜中含有 1ppm 以上的銻者。但是，由於這只是觸媒的含量，因此通常頂多為 100ppm 以下，普通為 50ppm 以下。

【0018】以下，針對機械回收聚酯樹脂與化學回收聚酯樹脂進行說明。

【0019】

[機械回收聚酯樹脂]

收集來的用過的回收寶特瓶，係經過挑選以使不混入其他材料或垃圾，去除標籤等之後加以粉碎而成為碎片(flake)。常有此等碎片中有異物附著、混入的情形。又，可以想像將藥品或溶劑等的化學物質填充於消費者用過的 PET 瓶而使用的情形。例如，可以想像餐具等的洗滌劑、殺蟲劑、除草劑、農藥、各種油類等。由於通常的清洗無法充分地去去除附著在 PET 瓶表面的化學物質，因此較佳為進行鹼清洗。作為該此清洗步驟中使用的鹼金屬氫氧化物的溶液，係使用氫氧化鈉溶液、或氫

氧化鉀溶液。這樣的清洗步驟，可以在鹼清洗之前進行預清洗。

若不進行鹼清洗，則會以異物的形式殘留在原料的樹脂中，此等不僅會混入而在製膜時成為破損的起因，降低生產性，還會以異物的形式殘留在薄膜中，成為薄膜的外觀、後續進行的印刷步驟中的印刷脫落的原因。

【0020】上述清洗步驟中使用的鹼金屬氫氧化物之水溶液的濃度係依溫度、時間、攪拌的狀態而定，通常為1～10重量%的範圍。又，清洗所需的時間為10～100分鐘的範圍，為了提高效果，較佳為一邊攪拌一邊進行。

【0021】較佳為鹼清洗後繼續進行沖掉清洗、乾燥。鹼清洗或沖掉清洗可重複進行數次。在鹼清洗步驟中由於清洗所使用之鹼金屬氫氧化物的水溶液成分會殘留在碎片，因此有時會經由隨後的粒料造粒步驟中的熔融擠出步驟或薄膜製膜時的熔融擠出步驟，對最終所得之薄膜的物性造成影響。

【0022】最終此等使用將寶特瓶回收使用的聚酯樹脂所得之薄膜中的鈉及鉀的濃度較佳為大於0ppm且為150ppm以下，更佳為3～120ppm，再更佳為5～80ppm。若薄膜中所含的鈉或鉀濃度高於150ppm，則薄膜的耐熱性、熱安定性會降低，或會著色，而為不佳。又，若為完全沒有的狀態，則抑制二乙二醇生成等的效果會減弱，而為不佳。又，將寶特瓶回收使用的聚酯樹脂有時會含有些許量的此等成分，很難做到完全沒有。

【0023】這樣的清洗步驟係藉由鹼金屬氫氧化物的水溶液來將寶特瓶碎片的一部分水解。又，樹脂的聚合度會因為成形寶特瓶之際的加熱而降低。再者，聚合度會因為為了將回收的寶特瓶再利用而粉碎之後再次熔融並粒料化之際所施加的熱量、水分的影響而降低。雖然可以直接進行再利用，但依使用的用途，有在聚合度降低的情形下，成形性、強度、透明性、耐熱性等會劣化，無法直接進行再利用的情形。

【0024】在那樣的情形下，為了恢復降低的聚合度，較佳為將經粉碎並清洗之 PET 瓶的碎片或者使碎片熔融並粒料化者進行固相聚合。

【0025】固相聚合步驟可以藉由如下方式來進行：在 $180 \sim 245^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $200 \sim 240^{\circ}\text{C}$ 的氮氣、稀有氣體等的惰性氣體中，將經清洗之碎片、或者將碎片熔融擠出並粒料化者進行連續固相聚合。

【0026】作為最終的將寶特瓶回收使用的聚酯樹脂，理想是以極限黏度成為 $0.55 \sim 0.90\text{dl/g}$ ，較佳為 $0.60 \sim 0.85\text{dl/g}$ 的條件，調整碎片、或粒料的條件來進行。

【0027】針對將碎片粒料化的步驟進行說明。使用具有脫氣手段及過濾手段的擠出機將碎片熔融、擠出、冷卻、造粒。

【0028】擠出機中的熔融步驟通常可藉由在 $260 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $265 \sim 295^{\circ}\text{C}$ 進行熔融混練來進行。將投入之寶特瓶粉碎的碎片必須先充分乾燥，較佳為以成為

5~200，較佳為 10~100ppm，更佳為 15~50ppm 的條件進行乾燥。碎片所含的水分多時，在熔融步驟中會進行水解反應，所得之聚酯樹脂的極限黏度會降低。作為脫氣手段，較佳為在樹脂的熔融區域中具有至少一個部位的真空通風口(vacuum vent)的脫氣手段。

【0029】又，該擠出機較佳為具有能將熔融樹脂的粒徑 25 μ m 以上，較佳為 15 μ m 以上，更佳為 10 μ m 以上的固體異物過濾並去除的過濾器作為過濾手段。

【0030】通過過濾器的熔融樹脂，係經由模頭(dies)，在水中冷卻後，切割成所要形狀的粒料來進行造粒。

【0031】

[化學回收聚酯樹脂]

作為本發明中使用的化學回收聚酯樹脂之製造方法並未特別限定，具體而言，例如，如日本特開 2000-169623 號中所記載的，將回收來的用過的寶特瓶進行挑選、粉碎、清洗以去除異物後，進行解聚合，藉此而分解、純化成 PET 樹脂的原料或中間原料，將該原料或中間原料進行聚合，以作成新的 PET 樹脂。解聚合可列舉：在觸媒存在下加入乙二醇(EG)，還原成樹脂製造時的中間原料亦即對苯二甲酸雙-2-羥基乙酯(BHET)並將其純化後，再聚合成 PET 的方法；及如日本特開 2000-302707 號公報中所記載的，在以氧化的鐵為必要成分的觸媒存在下於非水系有機溶媒中將聚對苯二甲酸乙二酯進行加熱處理而生成對苯二甲酸與乙二醇後，進行再次

聚合的方法。

化學回收聚酯樹脂的特徵係可在解聚合/再聚合之間去除異物、異種材質，可再生成與初生樹脂同等的高品質的聚酯樹脂，故與前述的機械回收聚酯樹脂相比，衛生性優異，因此可特佳地用作為食品包裝用途。

【0032】本發明中使用的化學回收聚酯樹脂係將用過的寶特瓶經減容壓縮而成的壓塊(bale)作為起始原料。該寶特瓶壓塊係由現在市鎮村採用的周知方法製造。可使用其他聚對苯二甲酸乙二酯廢棄物或寶特瓶的碎片替代寶特瓶壓塊作為起始原料。

【0033】將寶特瓶廢棄物經減容壓縮而成的寶特瓶壓塊投入粉碎機，注入溫水或者常溫水或含有洗滌劑的溫水或者常溫水以進行水中粉碎。

【0034】接著，將從粉碎機排出之寶特瓶的碎片與清洗水的混合物立即進行比重分離處理，以分離金屬、石、玻璃、砂子與碎片。其次，將碎片與清洗水分離，且碎片係用離子交換水洗滌，並進行離心脫水。

【0035】將上述前處理步驟中所得之粗製聚對苯二甲酸乙二酯碎片進行解聚合、熔融同時進行水解，作成聚合度低的聚對苯二甲酸乙二酯熔融物，並藉由過剩的乙二醇進行解聚合以得到粗製 BHET 與粗製乙二醇的二種混合溶液。

【0036】將解聚合反應結束後的粗製 BHET 與粗製乙二醇的二種混合溶液降溫、過濾，以去除作為高熔點沉澱物之未反應的線狀及環狀低聚物、聚對苯二甲酸乙

二酯以外的殘留不同塑膠的凝固物、金屬等的固體異物，接著實施吸附・離子交換處理，以去除著色物與溶解離子，藉此去掉粗製 BHET 中所含的異物。

【0037】對經過前述前純化步驟所得之粗製 BHET 與粗製乙二醇的二種混合溶液實施蒸餾・蒸發操作而使乙二醇分離・餾出以得到濃縮 BHET，或者將二種混合溶液冷卻至 10℃以下使 BHET 晶析後將乙二醇與 BHET 固液分離而藉此得到濃縮 BHET，並以使此濃縮 BHET 在大於 190℃且 250℃以下的溫度且蒸發器內的濃縮 BHET 的滯留時間為 10 分鐘以下的方式真空蒸發，得到純化對苯二甲酸雙-β-羥基乙酯。

【0038】如上所述得到高純度的純化 BHET 後，將該純化 BHET 進料至熔融聚縮合反應器以得到高純度聚對苯二甲酸乙二酯聚合物。

【0039】

[聚酯樹脂組成物]

本發明中的雙軸配向聚酯薄膜由包含下述的聚酯樹脂作為主成分之聚酯樹脂組成物構成。

構成本發明之雙軸配向聚酯薄膜的聚酯樹脂，係由二羧酸或其酯形成性衍生物、和二醇或其酯形成性衍生物所合成的聚合物。例如，可列舉：聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚-2,6-萘二甲酸乙二酯，從機械特性及耐熱性、成本等的觀點來看，較佳為聚對苯二甲酸乙二酯。

此處所謂的主成分係指聚酯樹脂組成物中的含有率

為 80 重量 % 以上，較佳為 90 重量 % 以上，更佳為 95 重量 % 以上，最佳為 98 重量 % 以上。

【0040】又，在不損及本發明目的之範圍內，此等聚酯樹脂可共聚合有其他成分。具體而言，作為共聚成分，二羧酸成分方面可列舉：間苯二甲酸、萘二甲酸、4、4'-二苯基二甲酸、己二酸、癸二酸及其酯形成性衍生物等。又，作為二醇成分，可列舉：二乙二醇、六亞甲基二醇、新戊二醇、環己烷二甲醇。又，亦可列舉：聚乙二醇、聚丙二醇等的聚氧基伸烷基二醇。作為共聚合量，每個構成的重複單元較佳為 10 莫耳 % 以內，更佳為 5 莫耳 % 以內，最佳為 3 莫耳 % 以下。

【0041】作為構成本發明之雙軸配向聚酯薄膜的聚酯樹脂中之機械回收聚酯樹脂、化學回收聚酯樹脂以外的來自化石燃料的聚酯樹脂之製造方法，可列舉：藉由首先將前述的二羧酸或其酯形成性衍生物、和二醇或其酯形成衍生物作為主要的起始原料，按照常規方法，進行酯化或酯交換反應後，進一步在高溫・減壓下進行聚縮合反應來製造的方法等。

【0042】作為構成本發明之雙軸配向聚酯薄膜的聚酯樹脂的極限黏度，從製膜性、再回收性等觀點來看，較佳為 0.50～0.90dl/g 的範圍，更佳為 0.55～0.80dl/g 的範圍。

【0043】本發明的聚酯樹脂組成物中，較佳為含有從包含無機粒子、有機粒子、及包含此等的混合物的粒子之群組所選出的至少一種粒子。

【0044】作為使用的無機粒子，例如，可列舉：包含矽石(氧化矽)、礬土(氧化鋁)、二氧化鈦、碳酸鈣、高嶺土、結晶性的玻璃填料、高嶺土、滑石、礬土、矽石-礬土複合氧化物粒子、硫酸鋇的粒子。作為有機粒子，例如，可列舉：包含丙烯酸系樹脂粒子、三聚氰胺樹脂粒子、聚矽氧樹脂粒子、交聯聚苯乙烯的粒子。其中，較佳為包含矽石(氧化矽)、碳酸鈣、或礬土(氧化鋁)的粒子、或者是包含聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸甲酯、或其衍生物的粒子，更佳為包含矽石(氧化矽)、或碳酸鈣的粒子，其中從降低霧度之觀點來看，特佳為矽石(氧化矽)。

【0045】本發明中的粒子的重量平均粒徑係用庫爾特計數器所測定的值。粒子的重量平均粒徑較佳為 $0.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.8 \sim 3.8 \mu\text{m}$ ，再更佳為 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 。粒子的重量平均粒徑小於 $0.5 \mu\text{m}$ 時，表面的凹凸形成不充分，薄膜的滑動性降低或捲繞在滾筒上時所捲入的空氣無法均勻地逸出，容易產生皺褶或氣泡上的突起物這種外觀不良，捲繞性容易惡化。粒子的重量平均粒徑大於 $4.0 \mu\text{m}$ 的情形，會因為粗大突起的形成而印刷不良等容易損及薄膜的品質。

【0046】又，本發明的聚酯樹脂組成物中，在不損及本發明目的之範圍內，可添加少量的其他聚合物或抗氧化劑、熱安定劑、抗靜電劑、紫外線吸收劑、塑化劑、顏料或其他添加劑等。

【0047】將寶特瓶回收使用的聚酯樹脂的極限黏度

的上限較佳為 0.90dl/g，更佳為 0.80dl/g，再更佳為 0.75dl/g，特佳為 0.69dl/g。若超過 0.90dl/g 則樹脂可能難以從擠出機吐出，生產性降低，而不太佳。

【0048】本發明之雙軸配向聚酯薄膜中，相對於構成薄膜的聚酯樹脂總量而言之將寶特瓶回收使用的聚酯樹脂的含有率的下限較佳為 50 重量%，更佳為 70 重量%，再更佳為 90 質量%，特佳為 100 重量%。若小於 50 重量%，則就回收樹脂的活用而言，含有率貧乏，從對於環境保護的貢獻之觀點來看為相當不佳的。又，在機械回收聚酯樹脂中係如後所述而含有間苯二甲酸成分，以展現出柔軟性。來自將寶特瓶回收使用的聚酯樹脂的間苯二甲酸成分量減少，有可能無法展現對於無機薄膜層的積層有利的柔軟性。此外，將寶特瓶回收使用的聚酯樹脂，亦可用作為在添加無機粒子等的潤滑劑或添加劑以提高作為薄膜的功能之情形下所使用的母料(master batch)(含高濃度樹脂)。

【0049】發現本發明藉由在薄膜所使用之聚酯樹脂中含有間苯二甲酸，聚酯的結晶構造會崩塌而有助於基材薄膜的柔軟性，且藉由進行間苯二甲酸量的控制，可以作成無機薄膜容易積層的表面。作為調整間苯二甲酸量的調整手段，可列舉變更薄膜中的機械回收聚酯樹脂的使用量。就一般寶特瓶所使用的聚酯而言，為了使瓶子外觀變佳，會進行結晶性的控制，其結果，有使用包含 10 莫耳%以下的間苯二甲酸成分的聚酯的情形。因此，機械回收聚酯樹脂中也包含間苯二甲酸成分。

【0050】本發明中，控制間苯二甲酸成分在構成基材薄膜所含聚酯樹脂的全部二羧酸成分中所佔的量，對於賦予用以展現阻隔性能的柔軟性來說是重要的。其下限較佳為 0.5 莫耳%，更佳為 0.7 莫耳%，再更佳為 0.9 莫耳%，特佳為 1.0 莫耳%。若前述間苯二甲酸含量小於 0.5 莫耳%，則表面的柔軟性降低，在積層無機薄膜層時無機薄膜層容易受到應力負荷，有阻隔性能惡化之虞。間苯二甲酸成分的量的上限較佳為 5.0 莫耳%，更佳為 4.0 莫耳%，再更佳為 3.5 莫耳%，特佳為 3.0 莫耳%。若大於 5.0 莫耳%則結晶性降低，因此有時熱收縮率會變大，而不太佳。又，基材變得太軟會導致無機薄膜無法追隨其變化，而有阻隔性能惡化之虞。藉由將間苯二甲酸成分的含有率設成上述範圍，可在維持基材原本的特性的同時，利用基材表面柔軟效果作成無機薄膜層容易堆積的表面，結果可展現出良好的阻隔性。

【0051】本發明中，較佳為併用衛生性優異的化學回收聚酯樹脂與柔軟性優異的機械回收樹脂。相對於構成薄膜的回收聚酯樹脂總量而言之化學回收聚酯樹脂的含有率下限較佳為 5 重量%，更佳為 10 重量%，再更佳為 15 質量%。特佳為 20 重量%。若化學回收聚酯樹脂的含有率小於 5 重量%，則從薄膜衛生性相關的觀點來看不太佳。另一方面，化學回收聚酯樹脂的含有率上限較佳為 80 重量%，更佳為 75 重量%，再更佳為 70 質量%。特佳為 65 重量%。若化學回收聚酯樹脂的含有率大於 80 重量%，則機械回收樹脂的含有率相對地變少，前

述的間苯二甲酸成分量有減少之虞。其結果為薄膜表面的柔軟性降低，有阻隔性能惡化之虞。

【 0052 】

[雙軸配向聚酯薄膜及薄膜卷之製造方法]

本發明之雙軸配向聚酯薄膜，例如可藉由以下的方法而得到：把上述將寶特瓶回收使用的聚酯樹脂屑片(chip)、和以聚酯樹脂為主成分之聚酯樹脂組成物的屑片供給至具備料斗的擠出機中並混合，利用擠出機進行熔融擠出而形成未拉伸片(sheet)，拉伸此未拉伸 PET 片。

下述敘述了適合的例子，但不受限於此等例。

【 0053 】本發明之雙軸配向聚酯薄膜可為單層、2層、3層或者4層以上的積層構造。在2層構造以上的情形中，各層係如上所述以聚酯系樹脂、及無機粒子、甚至聚酯系樹脂以外的樹脂為構成成分，但互相鄰接之各層中的任一構成成分的種類或含量不相同。

在單層構造的情形中，本發明中的表面層(A)為雙軸配向聚酯薄膜整體。

在2層構造的情形中，本發明中的表面層(A)為任一者或者兩者的層。在3層構造的情形中，本發明中的表面層(A)為任一者或者兩側的層。

【 0054 】在3層構造的情形，若將構成薄膜的組成表示成A、A'、B、C，則可採例如A/B/C、A/B/A、或者A/B/A'的構成，特別是在沒有需要改變兩面的表面特性的情形，作成將兩側的層設計成相同組成之A/B/A的

構成者，容易製造而為較佳。此處，A、A'係組成不相同者。

【0055】特別是在 3 層構造的情形，即使基層(B)中沒有無機粒子，也可以透過僅控制表面層(A)的添加粒子量來控制薄膜的表面粗糙度，能更減少薄膜中無機粒子的含量，而為較佳。這是因為也攸關到改善氣味成分會透過在無機粒子與聚酯樹脂的邊界所形成的孔洞(空隙)逸出而保香性降低之點。

再者，在不對薄膜表面的特性造成不良影響的範圍內，變得容易將製膜步驟中產生的邊緣部分的回收原料、或者其他製膜步驟的回收原料等適時混合在基層(B)中並使用，成本上亦為有利。

【0056】如前所述，在形成 2 層構造以上的薄膜構成的情形，亦可使化學回收聚酯樹脂與機械回收聚酯樹脂分別積層為不同層。例如，在 A/B/A 的 3 層構成的情形，透過在最外層的 A 層配置化學回收聚酯樹脂，並在中心層的 B 層配置機械回收聚酯樹脂，致使雜質少的化學回收聚酯樹脂存在於表層，藉此能減少薄膜中的缺點。另一方面，與上述相反地，透過在最外層的 A 層配置機械回收聚酯樹脂，並在中心層的 B 層配置化學回收聚酯樹脂，致使表層側存在間苯二甲酸含量多的機械回收聚酯樹脂，藉此能以基材表面柔軟效果而作成無機薄膜層容易堆積的表面，展現良好的阻隔性。

【0057】本發明之雙軸配向聚酯薄膜的表面層(A)中的粒子的含量的下限為 500 重量 ppm，更佳為 600 重量

ppm，特佳為 700 質量 ppm。若粒子的含量小於 500 重量 ppm，則薄膜表面的滑動性或捲繞性有時會降低，而不太佳。

【0058】本發明之雙軸配向聚酯薄膜全部層中的無機粒子的含量較佳為 100ppm 以上 1000ppm 以下，更佳為 800ppm 以下。若無機粒子的含量小於 100ppm，則滑動性降低而在薄膜的製造步驟中的卷行進時、在捲繞、捲回、切割等中會造成故障，而容易成為薄膜表面擦傷或捲繞皺褶產生、靜電產生的原因。在無機粒子的含量超過 1000ppm 的情形，薄膜表面的算術平均高度 Sa 或最大突起高度 Sp 有增大的傾向，需要注意。又，薄膜中的孔洞會增加，而容易成為透明性降低的原因。

【0059】較佳為在把將寶特瓶回收使用的聚酯樹脂與聚酯樹脂組成物進行熔融擠出之際，使用料斗乾燥機、槳葉乾燥機 (paddle dryer) 等的乾燥機，或真空乾燥機進行乾燥。依此方式，在使將寶特瓶回收使用之聚酯樹脂與聚酯樹脂組成物乾燥後，利用擠出機，在聚酯樹脂的熔點以上且 200～300℃ 的溫度熔融並擠出成薄膜狀。或者，可以在將聚酯樹脂、粒子及根據需要的添加物以各自的擠出機送出，使其合流後進行混合熔融擠出成片狀。

熔融樹脂組成物擠出之際，可採用 T 模頭法、管狀法等現有的任意方法。

【0060】然後，藉由將擠出後的片狀的熔融聚酯樹脂驟冷，可得到該未拉伸片。此外，作為將熔融聚酯樹

脂驟冷的方法，可以適當採用如下的方法：將熔融聚酯樹脂從擠出嘴流延(cast)到旋轉鼓輪上並使其驟冷固化，藉此得到實質上未配向的樹脂片。旋轉鼓輪的溫度較佳設為 40℃以下。

【0061】再者，可將所得之未拉伸片，藉由組合如以下的長度方向及寬度方向的雙軸拉伸步驟、熱固定步驟、熱鬆弛步驟等的步驟，得到本發明之雙軸配向聚酯薄膜。

以下詳細地進行說明。長度方向係指使未拉伸片行進的方向，寬度方向係指與其成直角的方向。

【0062】拉伸方法可以是同時進行長度方向與寬度方向的拉伸的同時雙軸拉伸，亦可以是先進行長度方向與寬度方向的拉伸中的任一者的逐次雙軸拉伸，但從製膜速度快且生產性高的觀點與最終所得之雙軸配向聚酯薄膜的厚度均勻性優異的觀點來看，最佳為逐次雙軸拉伸。

此處所謂的製膜速度係指經過拉伸步驟而捲繞成母卷(master roll)時的雙軸配向聚酯薄膜的行進速度(m/分鐘)。

【0063】作為未拉伸片朝長度方向拉伸時的溫度，較佳為 80～130℃的範圍，作為拉伸倍率較佳為 3.3～4.7 倍的範圍。

在拉伸時溫度為 80℃以上、拉伸倍率為 4.7 倍以下的情形下，長度方向的收縮應力降低，弓曲變形現象(bowing phenomena)減少，所得之雙軸配向聚酯薄膜的

寬度方向中的分子配向性、熱收縮率的偏差、應變會減少而為較佳。

【0064】又，在將未拉伸片向長度方向進行拉伸的情形，基於生產設備的規模或製造成本、卷引起的黏著傷痕或轉印傷痕等傷痕缺點之方面而言，利用紅外線加熱器等進行加熱而拉伸的方法從容易獲得高溫且亦容易局部加熱而能減少卷引起的傷痕缺點這樣的觀點來看較佳，而非在複數的卷之間進行多階段拉伸的方法。

【0065】亦可在對將未拉伸片向長度方向拉伸所得之薄膜，根據需要施加電暈處理、電漿處理等的表面處理後，為了賦予易滑性、易接著性、抗靜電性等的功能而在薄膜的至少一面上塗布樹脂分散液或樹脂溶解液。

【0066】將未拉伸片向長度方向拉伸所得之薄膜向寬度方向拉伸的情形，引導至拉幅裝置，用夾具把持將未拉伸片向長度方向拉伸所得之薄膜的兩端，利用熱風加熱薄膜至既定的溫度後，一邊向長度方向搬送一邊加大夾具間的距離，藉此可以將薄膜向寬度方向拉伸。

【0067】在本發明之雙軸配向聚酯薄膜中，相對於構成薄膜的聚酯樹脂總量而言之將寶特瓶回收使用的聚酯樹脂的升溫結晶化溫度通常為 130℃左右，因此在比 130℃高的拉伸溫度中容易在拉伸時破損。又，如果為了抑制拉伸時的破損而降低拉伸溫度，則與用夾具把持的端部相比起來約束力比較小的中央部，在因寬度方向拉伸所產生之長度方向的拉伸應力上容易產生差異，會引起在薄膜的寬度方向發生物性的不均勻性的弓曲變形

現象，且容易產生薄膜寬度方向中的分子配向性、熱收縮率的偏差或應變。

【0068】為了改善這樣的拉伸時的破損及弓曲變形現象所產生之薄膜的寬度方向中的物性的不均勻性，本發明較佳係在雙軸拉伸步驟中，於向長度方向拉伸之後，在拉幅機內向寬度方向拉伸，並在熱固定處理區域之前設置冷卻區域。熱固定處理區域之前的冷卻區域係表示在拉幅機內向寬度方向拉伸之後，例如，藉由在熱固定處理區域之前的拉幅機內部用鋁板等的遮蔽板阻斷加熱領域的熱風的方法，或在阻斷後進一步積極送入壓縮空氣等的方法等，而降低向寬度方向拉伸的薄膜溫度的冷卻步驟。

作為冷卻區域中的薄膜溫度，較佳係設為薄膜的玻璃轉移溫度(T_g)以下。在拉幅機內向寬度方向拉伸之際，與用夾具把持的端部相比，中央部約束力比較小，因此因寬度方向拉伸所產生之長度方向的拉伸應力、因熱固定處理所發生之長度方向的收縮應力所引起的變形增大，弓曲變形現象容易增加，但是透過將薄膜的溫度冷卻至玻璃轉移溫度以下會提高薄膜的剛性，使得薄膜的變形受到抑制，弓曲變形現象所產生之薄膜的寬度方向中的分子配向性、熱收縮率的偏差、應變減少，而為較佳。

作為冷卻區域中的溫度，較佳係設為 60°C 以上。透過將薄膜的溫度冷卻至 55°C 以上，可以抑制薄膜的長度方向及寬度方向的熱收縮率，而為較佳。

【0069】作為寬度方向拉伸時的預熱溫度，較佳係設為 $100^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 的範圍。拉伸時的預熱溫度為 100°C 以上的情形，在向長度方向拉伸時所產生之收縮應力減低，弓曲變形現象減少，所得之雙軸配向聚酯薄膜在寬度方向中的分子配向性、熱收縮率的偏差或應變減少，而為較佳。

作為寬度方向拉伸時的溫度，較佳設為 $105^{\circ}\text{C} \sim 135^{\circ}\text{C}$ 的範圍。拉伸時溫度為 105°C 以上的情形，因寬度方向拉伸所產生之長度方向的拉伸應力減低，弓曲變形現象不易增加，而為較佳。又，若拉伸時溫度為 135°C 以下，即使在使用了升溫結晶化溫度為 130°C 左右的將寶特瓶回收使用的聚酯樹脂的情形，拉伸時也不易產生破損，而為較佳。

作為寬度方向的拉伸倍率，較佳係設為 $3.5 \sim 5.0$ 倍的範圍。寬度方向的拉伸倍率為 3.5 倍以上的情形，在物料平衡方面容易得到高產率，而且機械強度不降低，除此之外，寬度方向的厚度不均也不易增加，而為較佳。又在寬度方向拉伸倍率為 5.0 倍以下的情形，拉伸製膜時不易破損，而為較佳。

【0070】在長度方向及寬度方向的雙軸拉伸步驟之後，接著進行熱固定處理步驟，而將未拉伸片向長度方向拉伸所得之薄膜向寬度方向拉伸之薄膜的熱固定溫度較佳為 220°C 以上 250°C 以下。

熱固定溫度為 220°C 以上的情形，長度方向及寬度方向的熱收縮率均不會過高，二次加工時的熱尺寸安定

性良好而為較佳。

另一方面，熱固定溫度為 250℃以下的情形，弓曲變形不易增加，薄膜寬度方向中的分子配向性、熱收縮率的偏差、應變減少，而為較佳。

【0071】進一步進行熱鬆弛處理步驟，可以在熱固定步驟之後與熱固定步驟分別進行，也可以與熱固定步驟同時進行。作為熱鬆弛處理步驟中的薄膜寬度方向的鬆弛率，較佳為 4%以上 8%以下。

鬆弛率為 4%以上的情形，所得之雙軸配向聚酯薄膜在寬度方向的熱收縮率不會變得過高，二次加工時的尺寸安定性良好，而為較佳。

另一方面，鬆弛率為 8%以下的情形，薄膜的寬度方向中央部的因寬度方向拉伸所產生之長度方向的拉伸應力不會變得過大，弓曲變形現象不易增加，而為較佳。

【0072】熱鬆弛處理步驟中，將未拉伸片向長度方向拉伸所得之薄膜向寬度方向拉伸的薄膜，在到因熱緩和而被收縮之前之期間，有時寬度方向的約束力減少而因本身重量而鬆弛，又或薄膜因從設置在薄膜上下的噴嘴吹出之熱風的伴隨氣流而膨脹，因此處於薄膜非常容易上下變動的狀況下，所得之雙軸配向聚酯薄膜的配向角的變化量容易大幅變動。作為減輕此等的方法，例如，可列舉：透過調整從上下部的噴嘴吹出之熱風的風速，以薄膜成為平行的方式維持。

【0073】只要不損及本發明之目的，本發明之雙軸

配向聚酯薄膜可以施加電暈放電處理、輝光放電處理、火焰處理、表面粗面化處理，又，亦可施加周知的錨塗(anchor coat)處理、印刷、裝飾等。

【0074】以上述的方法拉伸製膜之寬度寬的雙軸配向聚酯薄膜係由捲取裝置捲繞，製作母卷。母卷的寬度較佳為 5000mm 以上 10000mm 以下。若輥的寬度為 5000mm 以上，則之後在切割步驟、蒸鍍加工、印刷加工等的二次加工中平均薄膜面積的成本降低，而為較佳。

母卷的卷長較佳為 10000m 以上 100000m 以下。若輥的卷長為 5000m 以上，則之後在切割步驟、蒸鍍加工或印刷加工等的二次加工中平均薄膜面積的成本降低，而為較佳。

又，從母卷切出之薄膜卷的卷寬較佳為 400mm 以上 3000mm 以下。若卷寬為 400mm 以上，則在印刷步驟中頻繁地更換薄膜卷所花的精力減少，就成本面而言為較佳。又，卷寬越長越好，但若為 3000mm 以下，則除了卷寬不會過大之外，卷的重量也不會過重，處理性不會降低，而為較佳。

薄膜卷的卷長較佳為 2000m 以上 65000m 以下。若卷長為 2000m 以上，則在印刷步驟中頻繁地更換薄膜卷所花的精力減少，就成本面而言為較佳。又，卷長越長越好，但若為 65000m 以下，則除了卷徑不會過大之外，卷的重量也不會過重，處理性不會降低，而為較佳。

用於薄膜卷的卷芯未特別限定，通常使用直徑 3 吋 (37.6mm)、6 吋 (152.2mm)、8 吋 (203.2mm) 等尺寸的塑膠製、金屬製、或者紙管製的筒狀卷芯。

【0075】本發明中的基材薄膜藉由在 150℃、處理 30 分鐘所致之縱向方向(有時記載為 MD)及橫向方向(有時記載為 TD)的熱收縮率的下限較佳為 0.1%，更佳為 0.3%。若小於 0.1%，則除了改善的效果達飽和之外，還會力學性脆化，故而不佳。上限較佳為 3.0%，更佳為 2.5%。若大於 3.0%，則會因印刷等的加工時的尺寸變化，而發生間距偏差等，故而不佳。又，若大於 3.0%，則會因印刷等的加工時的尺寸變化，而發生寬度方向的收縮等，故而不佳。

【0076】本發明中的基材薄膜的薄膜厚度較佳為 5～40 μm 。若為 5 μm 以上，則作為薄膜的強度、硬挺度不會降低，由捲取裝置捲繞時，薄膜卷不易起皺，而為較佳。另一方面，如果薄膜厚度為 40 μm 以下的範圍，則可以充分地得到強度、硬挺度，從成本的觀點來看較佳為進行薄壁化。薄膜的厚度更佳為 8～30 μm ，特佳為 9 μm ～20 μm 。

【0077】本發明中的基材薄膜的升溫結晶化溫度較佳為 139℃以下，更佳為 135℃以下。將寶特瓶回收使用的聚酯樹脂的升溫結晶化溫度通常為 130℃左右，其比來自化石燃料之聚酯樹脂的升溫結晶化溫度還低，因此薄膜中的升溫結晶化溫度變得高於 139℃，即指結果會變得難以製造回收樹脂比率高的聚酯薄膜，而不太佳。

【 0078 】

[無機薄膜層]

本發明之阻氣性積層薄膜係在前述基材薄膜層的表面具有無機薄膜層。無機薄膜層係包含金屬或無機氧化物的薄膜。形成無機薄膜層的材料，只要是能形成薄膜者則沒有特別限制，從阻氣性的觀點來看，可較佳地列舉：氧化矽(矽石)、氧化鋁(礬土)、氧化矽與氧化鋁的混合物等的無機氧化物。在此複合氧化物中，氧化矽與氧化鋁的混合比，以金屬成分的質量比計較佳為 Al 在 20~70 質量%的範圍。若 Al 濃度小於 20 質量%，則有水蒸氣阻隔性降低的情形。另一方面，若大於 70 質量%，則有無機薄膜層變硬的傾向，在印刷或層合等的二次加工時有膜被破壞而阻氣性降低之虞。又，Al 濃度為 100 質量%的情形，水蒸氣阻隔性能雖良好，但由於是單一材料因此有表面平滑的傾向，滑動性差且容易產生加工上的不良情況(皺褶、突起物等)。另外，此處的氧化矽係 SiO 或 SiO₂ 等的各種矽氧化物或此等的混合物，氧化鋁係 AlO 或 Al₂O₃ 等的各種鋁氧化物或此等的混合物。

【 0079 】無機薄膜層的膜厚通常為 1~100nm，較佳為 5~50nm。若無機薄膜層的膜厚小於 1nm，則有難以得到令人滿意的阻氣性的情形，另一方面，即使是超過 100nm 地過度增厚，也無法得到與其相當的阻氣性提升效果，就耐彎曲性或製造成本之點而言反而變得不利。

【 0080 】作為形成無機薄膜層的方法，並未特別限

制，適當採用例如真空蒸鍍法、濺鍍法、離子鍍法(ion plating method)等的物理蒸鍍法(PVD 法)、或化學蒸鍍法(CVD 法)等周知的蒸鍍法即可。以下，以氧化矽・氧化鋁系薄膜為例來說明形成無機薄膜層的典型方法。例如，採用真空蒸鍍法的情形，可較佳地使用 SiO_2 與 Al_2O_3 的混合物、或者 SiO_2 與 Al 的混合物等，作為蒸鍍原料。作為此等蒸鍍原料，通常使用粒子，此時各粒子的大小，理想是蒸鍍時的壓力不會變化的程度的大小，較佳的粒徑為 $1\text{mm} \sim 5\text{mm}$ 。就加熱而言，可採用電阻加熱、高頻感應加熱、電子束加熱、雷射加熱等的方式。又，可以採用如下的反應性蒸鍍：導入氧、氮、氫、氫、碳酸氣、水蒸氣等作為反應氣體，使用添加臭氧、離子輔助(ion assist)等手段。再者，可任變更對被蒸鍍體(供應於蒸鍍的積層薄膜)施加偏壓、加熱或者冷卻被蒸鍍體等的成膜條件。這樣的蒸鍍材料、反應氣體、被蒸鍍體的偏壓、加熱・冷卻等，在採用濺鍍法或 CVD 法的情形也可以同樣地進行變更。

【0081】在本發明中，由基材薄膜中的間苯二甲酸含量來控制表面硬度(柔軟性)。透過將表面硬度設為預定的範圍內，因其柔軟性而使無機薄膜層變得容易堆積於基材，可以得到阻隔性能優異的塗膜。表面硬度較佳為 $60 \sim 120\text{N/mm}^2$ 。表面硬度更佳為 65N/mm^2 以上，再更佳為 70N/mm^2 以上，特佳為 75N/mm^2 以上；更佳為 115N/mm^2 以下，再更佳為 110N/mm^2 以下，特佳為 105N/mm^2 以下。若積層薄膜的表面硬度大於

120N/mm²，則表面的柔軟性降低，在積層無機薄膜層時無機薄膜層容易受到應力負荷，有阻隔性能惡化之虞。另一方面，若表面硬度小於 60N/mm²，則由於變得太軟故無機薄膜無法跟隨其變化，而有阻隔性能惡化之虞。又，從後述的加工適性方面來看亦不佳。

【0082】

[被覆層]

本發明之積層薄膜，以確保蒸煮處理後的阻氣性、層合強度、甚至用於提高加工適性的滑動性為目的，可在基材薄膜層與前述無機薄膜層之間設置被覆層。作為設置在基材薄膜層與前述無機薄膜層之間的被覆層中使用的樹脂組成物，可列舉：在胺基甲酸酯系、聚酯系、丙烯酸系、鈦系、異氰酸酯系、亞胺系、聚丁二烯系等的樹脂中添加了環氧系、異氰酸酯系、三聚氰胺系、噁唑啉系、碳二亞胺系等的硬化劑而成者。此等被覆層中使用的樹脂組成物，較佳含有具有一種以上有機官能基的矽烷偶合劑。作為前述有機官能基，可列舉烷氧基、胺基、環氧基、異氰酸酯基等。由於前述矽烷偶合劑的添加，蒸煮處理後的層合強度更為提高。

【0083】用於前述被覆層的樹脂組成物之中，較佳為使用含有噁唑啉基或碳二亞胺基的樹脂，更佳為除此之外還使用丙烯酸系樹脂及胺基甲酸酯系樹脂的混合物。此等官能基，係與無機薄膜的親和性高，又能與無機薄膜層形成時產生的無機氧化物欠缺氧的部分或金屬氫氧化物反應，顯示與無機薄膜層的牢固的密接性。

又，被覆層中存在之未反應的官能基，能與因基材薄膜層及被覆層的水解所產生的羧酸末端反應，而形成交聯。

【0084】在本發明中，較佳為將被覆層的附著量設為 $0.010 \sim 0.200(\text{g}/\text{m}^2)$ 。藉此，可控制被覆層成為均勻，因此結果為能使無機薄膜層緻密地堆積。又，被覆層內部的凝集力提升，基材薄膜-被覆層-無機薄膜層各層間的密接性也變高，因此能提高被覆層的耐水接著性。被覆層的附著量較佳為 $0.015(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上，更佳為 $0.020(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上，再更佳為 $0.025(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上；較佳為 $0.190(\text{g}/\text{m}^2)$ 以下，更佳為 $0.180(\text{g}/\text{m}^2)$ 以下，再更佳為 $0.170(\text{g}/\text{m}^2)$ 以下。若被覆層的附著量大於 $0.200(\text{g}/\text{m}^2)$ ，則被覆層內部的凝集力變得不充分，有無法展現良好的密接性的情形。又，被覆層的均勻性也降低，因此有無機薄膜層產生缺陷、阻氣性降低之虞。再者，若被覆層厚，則基材的柔軟效果減弱，攸關到阻氣性的惡化。而且，製造成本增加，不利於經濟性。另一方面，若被覆層的膜厚小於 $0.010(\text{g}/\text{m}^2)$ ，則無法充分地被覆基材，有無法得到充分的阻氣性及層間密接性之虞。

【0085】作為用於形成前述被覆層的方法，未特別限定，可採用例如塗布法等現存周知的方法。作為塗布法之中適合的方法，可列舉離線塗布法、在線塗布法。例如，在製造基材薄膜層之步驟中進行的在線塗布法的情形，塗布時的乾燥、熱處理的條件係依塗布厚度、裝置的條件而定，較佳為塗布後立即送入直角方向的拉伸

步驟並在拉伸步驟的預熱區或者拉伸區使其乾燥，在這樣的情形下通常較佳係設為 $50\sim 250^{\circ}\text{C}$ 左右的溫度。

作為在使用塗布法的情形中使用的溶媒(溶劑)，例如，可列舉：苯、甲苯等的芳香族系溶劑；甲醇、乙醇等的醇系溶劑；丙酮、甲基乙基酮等的酮系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯等的酯系溶劑；乙二醇單甲基醚等的多元醇衍生物等。

【0086】在本發明中，由基材薄膜中的間苯二甲酸含量來控制表面硬度(柔軟性)。透過將表面硬度設為預定的範圍內，因其柔軟性而使被覆層變得容易滲透、堆積於基材，結果可以得到均勻的塗膜。被覆層積層在基材薄膜而成之薄膜中的被覆層面側的表面硬度較佳為 120N/mm^2 以下。表面硬度較佳為 115N/mm^2 以下，更佳為 110N/mm^2 以下，再更佳為 105N/mm^2 以下。若積層薄膜的表面硬度大於 120N/mm^2 ，則表面的柔軟性降低而變得難以得到被覆層的滲透效果。表面硬度的下限值較佳為 60N/mm^2 ，更佳為 65N/mm^2 ，再更佳為 70N/mm^2 ，特佳為 75N/mm^2 。此外，在前述被覆層上進一步積層後述的無機薄膜層而成的積層薄膜中，無機薄膜層面側的表面硬度的較佳範圍與上述的範圍相同。

【0087】雖如前所述透過使表面硬度變得柔軟可期待阻隔性能的提升，但那時也變得有其滑動性惡化的顧慮。若滑動性差，則會在蒸鍍或塗布・層合加工步驟中的捲繞時起皺，或甚至在捲繞時出現因薄膜卡住所產生的小凸狀的缺點(突起物)，或發生黏結(blocking)，而成

為問題。本發明藉由控制積層薄膜的表面粗糙度，可以在維持基材的柔軟性的同時，賦予基材表面適當的滑動性，結果可作成加工性亦為優異的薄膜。薄膜的表面粗糙度以原子力顯微鏡(AFM)在觀察區域 $2\mu\text{m}$ 見方中的平均粗糙度 R_a 較佳為 $2.0\sim 6.0\text{nm}$ 。藉此，對表面賦予微小的凹凸，結果可以得到良好的滑動性。粗糙度較佳為 $2.5\sim 5.5\text{nm}$ ，更佳為 $3.0\sim 5.0\text{nm}$ ，再更佳為 $3.5\sim 4.5\text{nm}$ 。若粗糙度大於 6nm ，則因凹凸而使無機薄膜層變得無法均勻地積層，結果有阻氣性降低之虞。另一方面，若粗糙度小於 2nm ，則因平坦而滑動性惡化。

【0088】做為將表面粗糙度設為前述範圍的方法，可列舉進行被覆層的賦予或電暈處理等的表面處理。其中，從能同時賦予耐水接著性與滑動性的觀點來看，較佳為進行被覆層的賦予。被覆層的粗糙度可藉由下述而調整：變更二種以上材料的混合比而使樹脂的分散性變化，或改變被覆層的附著量，或變更在調整塗布液時進行稀釋的溶媒。

【0089】本發明之積層薄膜的無機薄膜層面/被覆層面的靜摩擦係數 μ_s 及動摩擦係數 μ_d 較佳為 $0.20\sim 0.40$ 的範圍。更佳為 $0.275\sim 0.375$ ，再更佳為 $0.30\sim 0.35$ 。若積層薄膜的滑動性大於 0.40 ，則會在薄膜捲繞時產生皺褶，或成為突起物的主要原因。另一方面，若滑動性小於 0.20 ，則薄膜表面會打滑而有導致捲繞偏差之虞。

【0090】

[保護層]

在本發明中，在進一步需要阻氣性能的情形或需要印刷等的加工的情形中，在前述無機薄膜層上亦可具有保護層。金屬氧化物層並非完全緻密的膜，散布著微小的缺損部分。藉由在金屬氧化物層上塗敷後述特定的保護層用樹脂組成物而形成保護層，保護層用樹脂組成物中的樹脂會滲透於金屬氧化物層的缺損部分，其結果，可得到阻氣性安定這樣的效果。除此之外，透過保護層本身亦使用具有阻氣性的材料，積層薄膜的阻氣性能也能大幅提升。惟，有必要留意：會由於透過設置保護層而步驟增加所引起的成本增加、使用的材料，而產生對環境的負荷。又，也有必要留意：會由於保護層，而使前述的表面粗糙度變化。

【 0091 】保護層的附著量較佳係設為 $0.10 \sim 0.40(\text{g}/\text{m}^2)$ 。藉此，可以在塗敷中控制保護層成為均勻，因此結果成為塗布不均及缺陷少的膜。又，保護層本身的凝集力提高，無機薄膜層-保護層間的密接性亦為牢固。保護層的附著量較佳為 $0.13(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上，更佳為 $0.16(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上，再更佳為 $0.19(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上；較佳為 $0.37(\text{g}/\text{m}^2)$ 以下，更佳為 $0.34(\text{g}/\text{m}^2)$ 以下，再更佳為 $0.31(\text{g}/\text{m}^2)$ 以下。若保護層的附著量大於 $0.400(\text{g}/\text{m}^2)$ ，則雖阻氣性提升，但保護層內部的凝集力不充分，又，保護層的均勻性也降低，因此有於塗布外觀產生不均及缺陷，或無法充分展現阻氣性、接著性的情形。另一方面，若保護層的膜厚小於 $0.10(\text{g}/\text{m}^2)$ ，則有無法得到充分的阻氣性及層間密接性之虞。

【0092】作為在本發明之積層薄膜的無機薄膜層的表面形成之保護層所使用的樹脂組成物，可列舉：在胺基甲酸酯系、聚酯系、丙烯酸系、鈦系、異氰酸酯系、亞胺系、聚丁二烯系等的樹脂中添加了環氧系、異氰酸酯系、三聚氰胺系等的硬化劑而成者。

特別是胺基甲酸酯樹脂的含有，除了胺基甲酸酯鍵本身的高凝聚性所致的阻隔性能之外，在極性基與無機薄膜層相互作用的同時，因有非晶部分存在而亦具有柔軟性，因此即使在施加彎曲負荷之際亦可抑制對無機薄膜層的損傷，而為較佳。

【0093】

(胺基甲酸酯樹脂)

本發明所使用的胺基甲酸酯樹脂，從凝集力所致之阻隔性提升的觀點來看，玻璃轉移溫度(T_g)較佳為100℃以上，更佳為110℃以上，再更佳為120℃以上。其中，為了展現密接力，亦可混合使用柔軟性優異之T_g為100℃以下的柔軟樹脂。在該情形，前述柔軟樹脂的添加比率較佳為0～80%的範圍內。更佳為10～70%的範圍內，再更佳為20～60%的範圍內。若添加比率為上述範圍內，則可兼具凝集力與柔軟性，阻隔性與密接性變得良好。此外，若添加比率大於80%，則膜變得太軟，會招致阻隔性能的降低。

【0094】前述胺基甲酸酯樹脂，從阻氣性提高方面來看，更佳為使用含有芳香族或芳香脂肪族二異氰酸酯成分作為主要構成成分的胺基甲酸酯樹脂。

其中，特佳為含有間苯二甲基二異氰酸酯成分。透過使用上述樹脂，因芳香環彼此的重疊(stacking)效果可進一步提高胺基甲酸酯鍵的凝集力，結果可得到良好的阻氣性。

【0095】在本發明中，較佳為將胺基甲酸酯樹脂中的芳香族或芳香脂肪族二異氰酸酯的比例設在如下的範圍內：在多異氰酸酯成分(F)100 莫耳%中為 50 莫耳%以上(50~100 莫耳%)。芳香族或芳香脂肪族二異氰酸酯之合計量的比例較佳為 60~100 莫耳%，更佳為 70~100 莫耳%，再更佳為 80~100 莫耳%。作為這樣的樹脂，可適當使用由三井化學公司所市售的「TAKELAC(註冊商標)WPB」系列。若芳香族或芳香脂肪族二異氰酸酯之合計量的比例小於 50 莫耳%，則有無法得到良好的阻氣性的可能性。

【0096】本發明所使用的胺基甲酸酯樹脂中，基於膜的凝集力提升及使耐濕熱接著性提升之目的，在不損及阻氣性的範圍，亦可摻合各種的交聯劑矽系交聯劑。作為交聯劑，例如，可例示：矽系交聯劑、噁唑啉化合物、碳二亞胺化合物、環氧化合物等。其中，從藉由摻合矽系交聯劑而特別可使與無機薄膜層之耐水接著性提升的觀點來看，特佳為矽系交聯劑。除此之外，亦可併用噁唑啉化合物、碳二亞胺化合物、環氧化合物等，作為其他交聯劑。

【0097】保護層用樹脂組成物的塗敷方式只要是塗敷於薄膜表面而使層形成的方法則未特別限定。例如，

可採用：凹版印刷塗布、逆輥塗布、線棒塗布、模塗等一般的塗布方法。

【0098】在形成保護層時，較佳係在塗布保護層用樹脂組成物後，進行加熱乾燥，此時的乾燥溫度較佳為 $110\sim 190^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $130\sim 185^{\circ}\text{C}$ ，再更佳為 $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。若乾燥溫度小於 110°C ，則保護層產生乾燥不足，保護層的造膜無法進行且凝集力及耐水接著性降低，結果有阻隔性或手撕裂性降低之虞。另一方面，若乾燥溫度大於 190°C ，則會對薄膜過度加熱而有薄膜變脆且穿刺強度降低，或收縮而加工性變差之虞。特別是藉由在 150°C 以上、較佳為 160°C 以上進行乾燥，保護層的造膜會有效地進行，可提升耐水接著性以使保護層的樹脂與無機薄膜層的接著面積變得更大。若保護膜在塗布之後立即在 $90^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 的比較低溫的條件下先使溶媒揮發，之後在 150°C 以上使其乾燥，則可得到均勻的膜，而為特佳。又，有別於乾燥，盡可能地在低溫區域施加追加的熱處理，在使保護層的造膜進行之前提下也是更加有效的。

【0099】根據上述，本發明之積層薄膜具有以下特徵：藉由將環境負荷少的來自寶特瓶之聚酯樹脂用於基材，使得處理前的阻氣性能優異，藉由進一步設置被覆層，使得即使在嚴酷的濕熱處理後仍能維持其阻隔性及與無機薄膜層的接著性。

【0100】

[包裝材料]

使用本發明之積層薄膜作為包裝材料的情形中，較佳為作形成有被稱為密封劑的熱封性樹脂層的積層體。熱封性樹脂層通常係設置在無機薄膜層上，但亦可設置在基材薄膜層的外側(被覆層形成面的相反側之面)。熱封性樹脂層的形成通常係藉由擠出層合法或者乾式層合法而達成。作為形成熱封性樹脂層的熱塑性聚合物，只要是可充分地展現密封劑接著性者即可，可使用 HDPE、LDPE、LLDPE 等的聚乙烯樹脂類、聚丙烯樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯- α -烯烴無規共聚物、離聚物(ionomer)樹脂等。

【0101】

[接著劑層]

本發明所使用的接著劑層，可使用通用的層合用接著劑。例如，可使用：以聚(酯)胺基甲酸酯系、聚酯系、聚醯胺系、環氧系、聚(甲基)丙烯酸系、聚乙烯亞胺系、乙烯-(甲基)丙烯酸系、聚乙酸乙烯酯系、(變性)聚烯烴系、聚丁二烯系、蠟系、酪蛋白系等為主成分之(無)溶劑型、水性型、熱熔融型的接著劑。其中，若考慮到能承受蒸煮處理的耐濕熱性、和可追隨各基材之尺寸變化的柔軟性，則較佳為胺基甲酸酯系或聚酯系。作為上述接著劑層的積層方法，例如：可以直接凹版塗布法、逆凹版塗布法、唇塗法、模塗法、輥塗法、浸漬塗布法、刮刀塗布法、噴塗法、噴流塗布(fountain coating)法、其他方法進行塗布，為了在蒸煮後展現充分的接著性，乾燥後的塗敷量較佳為 $1 \sim 8 \text{ g/m}^2$ 。更佳為

2~7g/m²，再更佳為 3~6g/m²。若塗敷量小於 1g/m²，則變得難以在全面貼合，接著力降低。又，若大於 8g/m² 以上，則膜的完全硬化費時，容易殘留有未反應物，且接著力降低。

【0102】再者，本發明之積層薄膜，亦可在無機薄膜層或基材薄膜層與熱封性樹脂層之間或其外側，積層至少一層以上的印刷層、其他塑膠基材及/或紙基材。

【0103】作為形成印刷層的印刷墨，可較佳地使用含有水性及溶媒系之樹脂的印刷墨。此處作為印刷墨所使用的樹脂，可例示丙烯酸系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、聚酯系樹脂、氯乙烯系樹脂、乙酸乙烯酯共聚合樹脂及此等之混合物。印刷墨可含有：抗靜電劑、遮光劑、紫外線吸收劑、塑化劑、滑劑、填料、著色劑、安定劑、潤滑劑、消泡劑、交聯劑、耐黏結劑、抗氧化劑等周知的添加劑。作為用於設置印刷層的印刷方法未特別限定，可使用平版印刷法、凹版印刷法、網版印刷法等周知的印刷方法。印刷後的溶媒乾燥可使用熱風乾燥、熱輥乾燥、紅外線乾燥等周知的乾燥方法。

【0104】從展現良好的阻氣性之觀點來看，本發明之層合積層體較佳為在蒸煮處理前後的 23℃×65%RH 條件下的氧穿透度均為 15ml/m²·d·MPa 以下。再者，可藉由控制前述的無機薄膜層成分、附著量，而使其成為較佳為 12.5ml/m²·d·MPa 以下，更佳為 10ml/m²·d·MPa 以下。若氧穿透度大於 15ml/m²·d·MPa，則變得難以因應要求高阻氣性的用途。另一方面，若蒸煮處理

前後的氧穿透度均小於 $1\text{ml/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ ，則阻隔性能優異，但是殘留溶劑不易穿透至袋的外側，有轉移至內容物的量相對地增加之虞，而為不佳。氧穿透度的較佳下限為 $1\text{ml/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ 以上。

【0105】從展現良好的阻氣性之觀點來看，本發明之層合積層體較佳為在蒸煮處理前後的 $40^\circ\text{C} \times 90\%\text{RH}$ 條件下的水蒸氣穿透度均為 $2.0\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$ 以下。再者，可藉由控制前述的無機薄膜層成分，附著量，而使其成為較佳為 $1.5\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$ 以下，更佳為 $1.0\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$ 以下。若水蒸氣穿透度大於 $2.0\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$ ，則變得難以因應要求高阻氣性的用途。另一方面，若蒸煮處理前後的水蒸氣穿透度均小於 0.1g/m^2 ，則阻隔性能優異，但是殘留溶劑不易穿透至袋的外側，有轉移至內容物的量相對地增加之虞，而為不佳。水蒸氣穿透度的較佳下限為 $0.1\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$ 以上。

【0106】本發明之層合積層體較佳係在蒸煮處理前後之 $23^\circ\text{C} \times 65\%\text{RH}$ 條件下的沾水層合強度均為 $1.0\text{N}/15\text{mm}$ 以上，更佳為 $1.5\text{N}/15\text{mm}$ 以上，再更佳為 $2.0\text{N}/15\text{mm}$ 以上。若層合強度小於 $1.0\text{N}/15\text{mm}$ ，則會因彎曲負荷、液體內容物而發生剝離，有阻隔性劣化或內容物漏出之虞。再者，亦有手撕裂性惡化之虞。

[實施例]

【0107】接著，藉由實施例而進一步詳細地說明本發明，惟本發明不限定於以下之例。

【0108】

(1)聚 酯 樹 脂 的 玻 璃 轉 移 點 (T_g)

使用示差掃描熱量分析裝置 (SII・ Nanotechnology 股份有限公司製 DSC6220 型)，在氮氣環境下將樹脂試料 5mg 熔融至 280℃，保持 5 分鐘後，用液態氮進行驟冷，從室溫起以升溫速度 20℃/分鐘的條件進行測定。

【 0109】

(2)聚 酯 樹 脂 的 固 有 黏 度 (IV)

將聚 酯 樹 脂 0.2g 溶 解 於 酚 /1,1,2,2- 四 氯 乙 烷 (60/40(重量比))的混合溶媒 50ml 中，在 30℃使用奧式 (Ostwald)黏度計進行測定。單位為 dl/g。

【 0110】

(3)原料聚 酯 及 構 成 薄 膜 之 聚 酯 中 所 含 對 苯 二 甲 酸 及 間 苯 二 甲 酸 成 分 的 含 有 率

使溶解於以 10：1(體積比)混合氯仿 D(Chloroform D)(Eurisotop 公司製)與三氟乙酸 D1(Trifluoroacetic Acid D1)(Eurisotop 公司製)之溶媒，調製試料溶液，並使用 NMR(「 GEMINI-200」； Varian 公司製)，在溫度 23℃、累積次數 64 次的測定條件下測定試料溶液的質子 NMR。NMR 測定係算出既定的質子波峰強度，算出酸成分 100 莫耳 %中的對苯二甲酸成分及間苯二甲酸成分的含有率(莫耳 %)。

【 0111】

(4)基 材 薄 膜 的 厚 度

根據 JIS K7130-1999 A 法，使用針盤量規 (dial gauge)來測定。

【 0112 】**(5)基材薄膜的升溫結晶化溫度**

使用島津製作所股份有限公司製的示差掃描熱量計 (DSC60)，對於從評價用薄膜切下的試料 8mg 進行測定。

試料溫度係：

1. 以 10°C/min 從 25°C 升溫至 320°C
2. 以 300°C/min 驟冷至 25°C
3. 在 25°C 保持 3 分鐘
4. 以 10°C/min 從 25°C 升溫至 320°C

以此順序進行掃描，並將 4. 中的升溫結晶化之發熱曲線的峰頂溫度設為升溫結晶化溫度 (T_{c1})。

【 0113 】**(6)基材薄膜的縱、橫向方向的熱收縮率**

針對基材薄膜，在寬度 10mm 處採樣，於室溫 (27°C) 在 200mm 的間隔標示標線，測定標線的間隔 (L₀) 後，將該薄膜夾在紙之間，放入控制在 150°C 之溫度的熱風烘箱，處理 30 分鐘後，取出後，測定標線的間隔 (L)，由下式求出熱收縮率。分別對於縱向方向與橫向方向之雙向採取試料來實施。

$$\text{熱收縮率 (\%)} = \{(L_0 - L) / L_0\} \times 100$$

【 0114 】**(7)無機薄膜層的組成・膜厚**

針對實施例、比較例所得之積層薄膜 (薄膜積層後)，使用螢光 X 射線分析裝置 (理學 (Rigaku) (股) 製

「ZSX100e」)，利用預先製作的校正曲線來測定膜厚組成。此外，就激發 X 射線管的條件而言，係設為 50kV、70mA。

【 0115】

(8)被覆層的附著量

在各實施例及比較例中，將於基材薄膜上積層被覆層的階段所得之各積層薄膜作為試料，從該試料切出 100mm×100mm 的試驗片，藉由 1-甲氧基-2-丙醇或二甲基甲醯胺進行被覆層的擦拭，從擦拭前後的薄膜的質量變化來算出附著量。

(9)積層薄膜的表面硬度之測定方法

積層薄膜的表面硬度的測定係使用動態超微小硬度計(島津製作所股份有限公司製「DUH-211」)來實施。詳言之，對於用接著劑來固定並保持於玻璃板之積層薄膜單體的保護層面，使用稜間角 115°金剛石三角錐壓頭(貝爾科維奇(Berkovich)型)，以負荷除荷試驗來進行硬度測定試驗，將所得之馬氏硬度(Martens' hardness)作為表面硬度的值。以試驗條件為試驗力 1.0mN、負荷速度 0.02mN/秒鐘、保持時間 2 秒鐘來進行。此外，以本條件所測定之硬度的值，就壓痕深度而言為 0.3μm 以上時，則解釋為對於被覆層、無機薄膜層的厚度而言夠大，表現出基材的表面硬度。

【 0116】

(10)積層薄膜的算術平均粗糙度之測定方法

積層薄膜的表面粗糙度的測定係使用掃描型探針顯

微鏡 (SPM)(島津製作所股份有限公司製「SPM9700」)(懸臂：使用由 OLYMPUS 公司所提供的 OMCL-AC200TS，觀察模式：相位模式)來實施。詳言之，在薄膜表面的視角 $2\mu\text{m}$ 見方中得到 SPM 影像。在所得之影像中，使用 SPM 附屬軟體之功能的傾斜校正，進行 X 方向・Y 方向・Z 方向的傾斜校正後，算出算術平均粗糙度的值。算術平均粗糙度 Ra 係設為以下之值：以高通濾波器從剖面曲線去除比預定波長更長的表面起伏成分而得到粗糙度曲線，由該粗糙度曲線在其平均線的方向僅取出基準長度，於在該取出部分之平均線的方向取 X 軸，在縱倍率的方向取 Y 軸，且以 $y=f(X)$ 表示粗糙度曲線時，藉由下式所求出的值經二維擴展之值。

$$Ra = 1/L \int_0^L |f(x)| dx \quad L: \text{基準長度}$$

【0117】

(11)積層薄膜的摩擦係數之測定法

依照 ASTM-D-1894 法，在 50%RH 的濕度環境下測定薄膜的蒸鍍面與非蒸鍍面的靜摩擦係數 μ_s 及動摩擦係數 μ_d 。

【0118】

[層合積層體的製作]

在實施例、比較例所得之積層體上，使用胺基甲酸酯系 2 液硬化型接著劑(以 13.5：1(質量比)的比例摻合三井化學公司製的「TAKELAC(註冊商標)A525S」與「TAKENATE(註冊商標)A50」)並藉由乾式層合法貼合

厚度 $15\mu\text{m}$ 的尼龍薄膜(東洋紡股份有限公司製「N1100」)，其次在該尼龍薄膜上，使用與上述同樣的胺基甲酸酯系 2 液硬化型接著劑並藉由乾式層合法貼合厚度 $70\mu\text{m}$ 的未拉伸聚丙烯薄膜(東洋紡股份有限公司製「P1146」)作為熱封性樹脂層，在 40°C 實施熟化(aging)4 天，藉此得到評價用的層合阻氣性積層體(以下有時亦稱為「層合積層體 A」)。此外，以胺基甲酸酯系 2 液硬化型接著劑所形成之接著劑層的乾燥後的厚度均為約 $4\mu\text{m}$ 。

【0119】

(12)氧穿透度的評價方法

針對上述[層合積層體的製作]中所製作的層合積層體，依照 JIS-K7126 B 法，使用氧穿透度測定裝置(MOCON 公司製「OX-TRAN(註冊商標)1/50」)，在溫度 23°C 、濕度 65%RH 的環境下，測定常態的氧穿透度。此外，氧穿透度的測定係在氧從層合積層體之基材薄膜側穿透至熱封性樹脂層側的方向上進行。另一方面，對於上述[層合積層體的製作]中所製作的層合積層體，進行在 130°C 的熱水中保持 30 分鐘的濕熱處理，在 40°C 乾燥 1 天(24 小時)，針對所得之濕熱處理後的層合積層體，以與上述同樣的方式測定氧穿透度(蒸煮後)。

【0120】

(13)水蒸氣穿透度的評價方法

針對上述[層合積層體的製作]中所製作的層合積層體，依照 JIS-K7129 B 法，使用水蒸氣穿透度測定裝置

(MOCON 公司製「PERMATRAN-W 3/33MG」)，在溫度 40℃、濕度 90%RH 的環境下，測定在常態下的水蒸氣穿透度。此外，水蒸氣穿透度的測定係在水蒸氣從層合積層體的熱封性樹脂層側朝向基材薄膜側穿透的方向上進行。

另一方面，對於上述[層合積層體的製作]中所製作的層合積層體，進行在 130℃的熱水中保持 30 分鐘的濕熱處理，在 40℃乾燥 1 天(24 小時)，針對所得之濕熱處理後的層合積層體，以與上述同樣的方式測定水蒸氣穿透度(蒸煮後)。

【0121】

(14)層合強度的評價方法

將上述製作的層合積層體切成寬度 15mm、長度 200mm 作為試驗片，在溫度 23℃、相對濕度 65%的條件下，使用 TENSILON 萬能材料試驗機(TOYO-BALDWIN 公司製「TENSILONUMT-II-500 型」)來測定層合強度(常態)。此外，層合強度的測定係將拉伸速度設為 200mm/分鐘，在實施例及比較例所得之各積層薄膜的積層薄膜層與熱封性樹脂層之層間沾水並測定以剝離角度 90 度剝離時的強度。

另一方面，對於上述所製作之層合積層體，實施在溫度 130℃的加壓熱水中保持的蒸煮處理 30 分鐘後，立即從所得之蒸煮處理後的層合積層體與上述同樣地切出試驗片，並與上述同樣地測定層合強度(蒸煮處理後)。

【0122】

(15)積層薄膜的加工性評價

關於將實施例、比較例所記載之積層體進行蒸鍍加工時的捲繞後的薄膜卷，針對有無皺褶、突起物、捲繞偏差、黏結之 4 項目進行檢驗，將沒有任何不良情況者設為○，將見到任 1 項者設為△，將見到 2 項以上者設為×。

【0123】以下記載本實施例及比較例中使用之聚酯樹脂屑片的細節。此外，在實施例 1～7、及比較例 1～5 中使用。

(聚酯樹脂 A)：機械回收聚酯樹脂

作為後述雙軸配向聚酯薄膜的製作中使用的將寶特瓶回收使用的機械回收聚酯樹脂，使用利用以下的方法合成者。

從飲料用寶特瓶沖洗掉殘留的飲料等異物後，進行粉碎以得到碎片。將所得之碎片在碎片濃度 10 重量%、85℃、30 分鐘的條件下用 3.5 重量%的氫氧化鈉溶液於攪拌下進行清洗。鹼清洗後，取出碎片，在碎片濃度 10 重量%、25℃、20 分鐘的條件下用蒸餾水於攪拌下進行清洗。更換蒸餾水再重複實施該水洗 2 次。水洗後，乾燥碎片後，以擠出機進行熔融，將過濾網依序更換成網眼尺寸更細者 2 次以過濾分離出更細的異物，在第 3 次用 50 μ m 最小的網眼尺寸的過濾器進行過濾分離，得到固有黏度 0.69dl/g、間苯二甲酸含有率 3.0 莫耳%的聚酯樹脂 A。

【0124】

(聚酯樹脂 B)

作為後述雙軸配向聚酯薄膜的製作中使用的來自化石燃料之 PET 樹脂，使用對苯二甲酸//乙二醇=100//100(莫耳%)(東洋紡公司製，固有黏度 0.62dl/g)。

【0125】

(聚酯樹脂 C)：化學回收聚酯樹脂

作為在後述雙軸配向聚酯薄膜的製作中使用的從寶特瓶再生之化學回收聚酯樹脂，使用利用以下的方法合成者。

將分別收集、回收來的寶特瓶壓塊投入濕式粉碎機中，一邊使在水 1,000 公升中加入液體廚房洗滌劑 500g 者在上述濕式粉碎機內循環，一邊進行粉碎，藉由與粉碎機連接的比重分離機使金屬、砂子、玻璃等的比重大者沉澱，並從上層部取出碎片。將該碎片用純水沖洗，並進行離心脫水成回收碎片。

【0126】在附有攪拌機的高壓釜中，將上述回收碎片在未乾燥的狀態下進行熔融者 30kg 進料至預先加熱的乙二醇 150kg、乙酸鋅 2 水合物 150g 之混合液中，去除如水、乙酸之沸點比乙二醇低的餾分後，使用回流冷凝器在 195～200℃的溫度反應 4 小時。

【0127】反應結束後，將反應器內容物溫度降溫至 97～98℃，並用過濾器進行熱過濾以去除懸浮物及沉澱物。

【0128】進一步將熱過濾後的濾液冷卻，確認粗製 BHET 完全溶解後，在 50～51℃費時 30 分鐘通過活性碳

床、接著陰離子/陽離子交換混合床以實施前純化處理。

【0129】將上述的前純化處理液再次進料至攪拌式高壓釜中，加熱並使剩餘的乙二醇常壓餾出，以得到濃縮 BHET 的熔融液。

【0130】將所得之濃縮 BHET 的熔融液在氮氣環境下攪拌的同時，自然降溫後，從高壓釜取出，以得到濃縮 BHET 的細片塊。

【0131】將該細片塊再次在 130℃加熱、熔融後，用定量泵供給至薄膜真空蒸發器，進行蒸發、冷卻凝縮以得到純化 BHET。

【0132】將該純化 BHET 作為原料進行熔融聚合，以得到固有黏度 0.696dl/g 的化學回收聚酯樹脂 C。

【0133】
(聚酯樹脂 D)

將酯化反應罐升溫，在到達 200℃時，進料包含對苯二甲酸[86.4 質量份]及乙二醇[64.4 質量份]的漿料，一邊攪拌，一邊添加作為觸媒的三氧化銻[0.017 質量份]及三乙基胺[0.16 質量份]。接著進行加熱升溫，在錶壓 0.34MPa、240℃的條件下進行加壓酯化反應。

然後，將酯化反應罐內恢復至常壓，添加乙酸鎂四水合物[0.071 質量份]，接著添加磷酸三甲酯[0.014 質量份]。進一步花 15 分鐘升溫至 260℃後，添加磷酸三甲酯[0.012 質量份]，接著添加乙酸鈉[0.0036 質量份]後，於 15 分鐘後，以高壓分散機進行分散處理，進一步以

粒子含量為基準，添加 0.72 重量份的平均粒徑 $2.7\mu\text{m}$ 之不定形矽石粒子的乙二醇漿料。該矽石粒子，係預先調製乙二醇漿料，將其進行離心分離處理而去除 35% 的粗粒部，然後，用網眼 $5\mu\text{m}$ 的金屬過濾器進行過濾處理所得之粒子。於 15 分鐘後，將所得之酯化反應生成物轉移至聚縮合反應罐，在 280°C 、減壓下進行聚縮合反應，得到極限黏度 0.62dl/g 的聚酯樹脂 D。

【0134】原料樹脂屑片係如表 1 所示。此外，表中的縮寫係如下所示。

TPA：對苯二甲酸

EG：乙二醇

【 0135】 [表 1]

	二羧酸成分	多元醇成分	間苯二甲酸	氧化矽		SiO ₂ 含量	極限黏度
	TPA	EG		形狀	重量平均粒徑		
	莫耳%	莫耳%		-	μm	ppm	dl/g
聚酯樹脂 A	97	100	3.0	-	-	-	0.69
聚酯樹脂 B	100	100	0	-	-	-	0.62
聚酯樹脂 C	100	100	0	-	-	-	0.67
聚酯樹脂 D	100	100	0	不定形	2.7	7200	0.62
聚酯樹脂 E	100	100	0	不定形	2.7	300000	0.61

【0136】以下記述本實施例及比較例中使用之塗敷液的細節。此外，在實施例 1~7、及比較例 1~4 中使用。

【0137】

[碳二亞胺系交聯劑(A)]

準備市售的日清紡公司製「Carbodilite(註冊商標)SV-02」；固體成分 40%)作為碳二亞胺系交聯劑。

[具有呔唑啉基的樹脂(B)]

準備市售的水溶性含有呔唑啉基的丙烯酸酯(日本觸媒公司製「Epocros(註冊商標)WS-300」；固體成分 10%)作為具有呔唑啉基的樹脂。該樹脂的呔唑啉基量為 7.7mmol/g。

【0138】

[丙烯酸樹脂(C)]

準備市售的丙烯酸酯共聚物的 25 質量%乳液(Nichigo-Mowinyl(股)公司製「MOWINYL(註冊商標)7980」作為丙烯酸樹脂。該丙烯酸樹脂的酸價(理論值)為 4mgKOH/g。

【0139】

[胺基甲酸酯樹脂(D)]

準備市售的聚酯胺基甲酸酯樹脂的分散液(三井化學公司製「TAKELAC(註冊商標)W605」；固體成分 30%)作為胺基甲酸酯樹脂。該胺基甲酸酯樹脂的酸價為 25mgKOH/g，以 DSC 測定之玻璃轉移溫度(T_g)為 100℃。又，藉由 ¹H-NMR 所測定之相對於多異氰酸酯成

分整體而言之芳香族或芳香脂肪族二異氰酸酯的比例為 55 莫耳 %。

[矽烷偶合劑(E)]

準備市售的信越化學公司製「(註冊商標)KBM903」；固體成分 100%)作為矽烷偶合劑。使用時用水進行稀釋而製成 2%水溶液。

【 0140】

[胺基甲酸酯樹脂(F)]

在具備攪拌機、戴氏冷凝器、氮氣導入管、矽膠乾燥管、及溫度計之 4 口燒瓶中，混合間苯二甲基二異氰酸酯 143.95 質量份、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)25.09 質量份、乙二醇 28.61 質量份、三羥甲基丙烷 5.50 質量份、二羥甲基丙酸 12.37 質量份、及作為溶劑之甲基乙基酮 120.97 質量份，於氮氣環境下，在 70℃ 進行攪拌，確認反應液達到預定的胺當量。接著，將該反應液降溫至 35℃後，添加三乙基胺 9.14 質量份，得到聚胺基甲酸酯預聚物溶液。接著，於具備可高速攪拌的均質分散器之反應容器中，添加水 794.97 質量份，調整至 15℃，一邊以 2000min^{-1} 攪拌混合，一邊添加聚胺基甲酸酯預聚物溶液使水分散，添加混合有 2-[(2-胺基乙基)胺基]乙醇 22.96 質量份與水 91.84 質量份之胺水溶液，其次，添加混合有 N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷(商品名；KBM-603，信越化學公司製)2.38 質量份與水 9.50 質量份之胺水溶液，進行鏈伸長反應。然後，於減壓下，藉由去除甲基乙基酮及水的一部分，得

到固體成分 25 質量%、平均粒徑 70nm 的聚胺基甲酸酯分散液(E)。所得之聚胺基甲酸酯分散液(D-1)的 Si 含量(根據進料計算)為 1200mg/1kg，間苯二甲基含量(根據進料計算)為 32 質量%。

【 0141】

[被覆層所使用的塗敷液 1]

以下述的摻合比率混合各材料，製作塗布液(被覆層用樹脂組成物)。

水	53.48 質量%
異丙醇	22.00 質量%
含有嘔唑啉基的樹脂(B)	18.70 質量%
丙烯酸樹脂(C)	3.74 質量%
胺基甲酸酯樹脂(D)	1.98 質量%

【 0142】

[被覆層所使用的塗敷液 2]

以下述的摻合比率混合各材料，製作塗布液(被覆層用樹脂組成物)。

水	60.58 質量%
異丙醇	15.00 質量%
含有嘔唑啉基的樹脂(B)	18.70 質量%
丙烯酸樹脂(C)	3.74 質量%
胺基甲酸酯樹脂(D)	1.98 質量%

【 0143】

[被覆層所使用的塗敷液 3]

以下述的摻合比率混合各材料，製作塗布液(被覆

層用樹脂組成物)。

水	57.80 質量%
異丙醇	25.00 質量%
碳二亞胺系交聯劑(A)	2.10 質量%
胺基甲酸酯樹脂(F)	8.00 質量%
矽烷偶合劑(E)	7.10 質量%

【0144】以下記述各實施例及比較例中使用之基材薄膜的製作方法。此外，在實施例 1～7、及比較例 1～4 中使用，並示於表 2。

【0145】
(基材薄膜的製作)

使用 3 台擠出機製作 3 層構成的薄膜。基層(B)係將聚酯樹脂 A 設為 47.5 質量%、聚酯樹脂 C 設為 47.5 質量%、聚酯樹脂 D 設為 5.0 質量%，表面層(A)係將聚酯樹脂 A 設為 43.8 質量%、聚酯樹脂 C 設為 43.8 質量%、聚酯樹脂 D 設為 12.5 質量%。將各原料樹脂乾燥後，在 285℃的樹脂溫度由第 1、第 3 擠出機將表面層(A)形成混合樹脂熔融擠出，在 285℃的樹脂溫度由第 2 擠出機將基層(B)形成混合樹脂熔融，從與流延鼓輪接觸之一側依表面層(A)/基層(B)/表面層(A)的順序，在 T 模頭內以厚度比成為 1/10/1(μm)的方式合流積層，使其從 T 字的擠出嘴吐出，使其在表面溫度為 25℃的流延鼓輪冷卻固化，得到未拉伸之聚對苯二甲酸乙二酯片。

此時，使用直徑 0.15mm 的線狀電極施加靜電，使其緊貼於冷卻鼓輪以得到 3 層未拉伸薄膜。

將所得之未拉伸薄膜在紅外線加熱器中加熱至 120℃，以拉伸倍率 4.0 倍在長度方向上進行一段拉伸。在該經一段拉伸之薄膜的單面，藉由噴流棒塗布 (fountain bar coating) 法塗布上述塗敷液 1。隨後，用拉幅機式橫向拉伸機以預熱溫度 120℃、拉伸溫度 130℃、拉伸倍率 4.2 倍朝寬度方向拉伸，並且在該拉幅機之於後續之熱固定處理區域之前所設置的冷卻區域中，以於上下左右貼附的鋁板阻斷熱風，送入壓縮空氣，使冷卻區域內的溫度冷卻至 70℃。然後，以 245℃ 進行熱固定，在寬度方向進行 5% 熱鬆弛處理。然後，藉由用捲取機捲繞成卷狀，製作厚度 12 μ m 的雙軸配向聚酯薄膜的母卷 (卷長 60000m、寬度 8000mm)。

從所得之母卷捲出雙軸配向聚酯薄膜，在直徑 6 吋 (152.2mm) 的卷芯，一邊以 800mm 寬進行切割，一邊用接觸輥對薄膜卷施加面壓、及用 2 軸轉塔式捲取機對薄膜施加張力，一邊捲繞薄膜卷。

將所得之薄膜的原料組成及製膜條件、所得之薄膜的物性及評價結果示於表 2。薄膜的評價係在與冷卻輥接觸之側的表面層 (A) 進行。

【0146】在製備各實施例及比較例記載之基材薄膜層時，變更作為原料之表面層 (A) 及基層 (B) 中使用的聚酯樹脂的種類、比率，又，變更被覆層的種類，除此以外，與上述同樣地製膜雙軸拉伸薄膜，得到厚度 12 μ m 的雙軸配向聚酯薄膜。惟，在未設置被覆層的情形，以 40W · min/m² 的條件對與冷卻輥接觸之側的表面層 (A)

進行電暈處理。將所得之薄膜的原料組成及製膜條件、所得之薄膜的物性及評價結果示於表 2、3。此外，基材薄膜的評價係在與冷卻輥接觸之側的表面層(A)進行。

【0147】以下記述各實施例及比較例中使用之無機薄膜層的製作方法。此外，在實施例 1~7、及比較例 1~4 中使用，並示於表 2。

(無機薄膜層 M-1 的形成)

在基材薄膜層上進行氧化鋁的蒸鍍，作為無機薄膜層 M-1。於基材薄膜層進行氧化鋁蒸鍍的方法係：將薄膜設置在連續式真空蒸鍍機的捲出側，透過冷卻金屬鼓輪使其行進而捲繞薄膜。此時，將連續式真空蒸鍍機減壓至 10^{-4} Torr 以下，從冷卻鼓輪的下部將純度 99.99% 的金屬鋁裝填至氧化鋁製坩堝中，使金屬鋁加熱蒸發，一邊在該蒸氣中供給氧使其進行氧化反應，一邊使其附著堆積在薄膜上，形成厚度 10nm 的氧化鋁膜。

【0148】

(無機薄膜層 M-2 的形成)

用電子束蒸鍍法，在基材薄膜層上形成二氧化矽與氧化鋁的複合氧化物層，作為無機薄膜層 M-2。作為蒸鍍源，使用 3mm~5mm 左右的粒子狀 SiO_2 (純度 99.9%) 與 Al_2O_3 (純度 99.9%)。如此所得之薄膜(含有無機薄膜層/被覆層的薄膜)中的無機薄膜層($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合氧化物層)的膜厚為 13nm。又，該複合氧化物層的組成為 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (質量比)=60/40。

【0149】如上所述，製作在基材薄膜上具備被覆層/

無機薄膜層的積層薄膜。針對所得之積層薄膜實施評價。將結果示於表 3 中。

【 0150 】 [表 2A]

			實施例 1			實施例 2			實施例 3			實施例 4			實施例 5			實施例 6		
			A 層	B 層	A 層	A 層	B 層	A 層	A 層	B 層	A 層	A 層	B 層	A 層	A 層	B 層	A 層	A 層	B 層	A 層
樹脂層片混合比(質量%)	樹脂層片混合比(質量%)	聚酯樹脂 A	43.8	47.5	43.8	21.9	23.8	21.9	78.8	85.5	78.8	43.8	47.5	43.8	43.8	47.5	43.8	43.8	47.5	43.8
		聚酯樹脂 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		聚酯樹脂 C	43.8	47.5	43.8	65.6	71.3	65.6	8.75	9.5	8.75	43.8	47.5	43.8	43.8	47.5	43.8	43.8	47.5	43.8
		聚酯樹脂 D	12.5	5	12.5	12.5	5	12.5	12.5	5	12.5	12.5	5	12.5	12.5	5	12.5	12.5	5	12.5
		聚酯樹脂 E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	粒子	氧化矽形狀	不定形			不定形			不定形			不定形			不定形			不定形		
		氧化矽重量平均粒徑(μm)	2.7			2.7			2.7			2.7			2.7			2.7		
		氧化矽添加量(重量 ppm)	900	360	900	900	360	900	900	360	900	900	360	900	900	360	900	900	360	900
	基材薄膜	冷卻區域	有			有			有			有			有			有		
		T 模頭層厚度(μm)	A/B/A=1/10/1			A/B/A=1/10/1			A/B/A=1/10/1			A/B/A=1/10/1			A/B/A=1/10/1			A/B/A=1/10/1		
		施加靜電	線狀電極直徑 0.15mm			線狀電極直徑 0.15mm			線狀電極直徑 0.15mm			線狀電極直徑 0.15mm			線狀電極直徑 0.15mm			線狀電極直徑 0.15mm		
		冷卻輥冷卻溫度(°C)	25			25			25			25			25			25		
		長度方向拉伸溫度(°C)	120			120			120			120			120			120		
		長度方向拉伸倍率(倍)	4.0			4.0			4.0			4.0			4.0			4.0		
		製膜步驟																		
		寬度方向預熱溫度(°C)	120			120			120			120			120			120		
		寬度方向拉伸溫度(°C)	130			130			130			130			130			130		
		寬度方向拉伸倍率(倍)	4.2			4.2			4.2			4.2			4.2			4.2		
		冷卻區域溫度(°C)	70			70			70			70			70			70		
		熱固定溫度(°C)	245			245			245			245			245			245		
		寬度方向熱鬆弛率(%)	5			5			5			5			5			5		
	特性	薄膜厚度(μm)	12			12			12			12			12			12		
		結晶化溫度Tc1(°C)	135			137			133			135			135			135		
		熱收縮率(%)	1.4			1.3			1.3			1.4			1.4			1.4		
			0.1			0.1			0.1			0.1			0.1			0.1		
		間苯二甲酸含有率(莫耳%)	1.4			0.7			2.5			1.4			1.4			1.4		
被覆層	塗液種類		塗液 1			塗液 1			塗液 1			塗液 2			塗液 1			塗液 3		
	附著量[g/m ²]		0.02			0.02			0.02			0.02			0.04			0.04		
無機薄膜層	無機層種類		M-2			M-2			M-2			M-2			M-2			M-2		
	厚度[nm]		13			13			13			13			13			13		

【 0151】[表 2B]

			實施例 7			比較例 1			比較例 2			比較例 3			比較例 4				
			A 層	B 層	A 層	A 層	B 層	A 層	A 層	B 層	A 層	A 層	B 層	A 層	A 層	B 層	A 層		
基材 薄膜	樹脂 屑片 混合比 (質量%)	聚酯樹脂 A		43.8	47.5	43.8	-	-	-	43.8	47.5	43.8	87.5	95	87.5	8.75	9.5	8.75	
		聚酯樹脂 B		-	-	-	87.5	95	87.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		聚酯樹脂 C		43.8	47.5	43.8	-	-	-	43.8	47.5	43.8	-	-	-	78.75	85.5	78.8	
		聚酯樹脂 D		12.5	5	12.5	12.5	5	12.5	12.5	5	12.5	12.5	5	12.5	12.5	5	12.5	
		聚酯樹脂 E		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	粒子	氧化矽形狀		不定形			不定形			不定形			不定形			不定形			
		氧化矽重量平均粒徑 (μm)		2.7			2.7			2.7			2.7			2.7			
		氧化矽添加量 (重量 ppm)		900	360	900	900	360	900	900	360	900	900	360	900	900	360	900	
	製膜 步驟	冷卻區域		有			有			有			有			有			
		T 模頭層厚度(μm)		A/B/A=1/10/1			A/B/A=1/10/1			A/B/A=1/10/1			A/B/A=1/10/1			A/B/A=1/10/1			
		施加靜電		線狀電極 直徑 0.15mm			線狀電極 直徑 0.15mm			線狀電極 直徑 0.15mm			線狀電極 直徑 0.15mm			線狀電極 直徑 0.15mm			
		冷卻輥冷卻溫度 (°C)		25			25			25			25			25			
		長度方向拉伸溫度 (°C)		120			130			120			120			120			
		長度方向拉伸倍率 (倍)		4.0			4.0			4.0			4.0			4.0			
		寬度方向預熱溫度 (°C)		120			130			120			120			120			
		寬度方向拉伸溫度 (°C)		130			140			130			130			130			
		寬度方向拉伸倍率 (倍)		4.2			4.2			4.2			4.2			4.2			
		冷卻區域溫度 (°C)		70			70			70			70			70			
		熱固定溫度 (°C)		245			245			245			245			245			
		寬度方向熱鬆弛率 (%)		5			5			5			5			5			
		特性	薄膜厚度(μm)		12			12			12			12			12		
			結晶化溫度 Tc1(°C)		135			144			132			132			137		
	熱收縮率(%)		縱		1.4			1.4			1.4			1.3					
			橫		0.1			0.1			0.1			0.1					
	間苯二甲酸含有率(莫耳%)		1.4			0.0			1.4			2.8			0.3				
被覆層	塗液種類		塗液 1			塗液 1			無			無			無				
	附著量[g/m ²]		0.02			0.02			-			-			-				
無機 薄膜層	無機層種類		M-1			M-2			M-2			M-1			M-2				
	厚度[nm]		10			13			13			10			13				

【 0152 】 [表 3]

	評價項目													
	積層薄膜單體								層合積層體 A					
	表面硬度[N/mm ²]	表面 粗糙度 Ra [nm]	滑動性		加工性	回收樹脂含有率[%]			氧穿透度		水蒸氣穿透度		層合強度	
靜摩擦 係數 μs			動摩擦 係數 μd	機械		化學	合計	[ml/m ² ・day・MPa]		[g/m ² ・day]		[N/15mm]		
									處理前	蒸煮後	處理前	蒸煮後	處理前	蒸煮後
實施例 1	105	3.8	0.35	0.35	○	47	47	94	7	8	1.3	1.4	4.2	2.9
實施例 2	117	3.8	0.36	0.34	○	23	70	93	9	9	1.3	1.4	4.1	3.0
實施例 3	81	3.7	0.37	0.34	○	84	9	93	6	7	1.2	1.3	4.6	3.2
實施例 4	105	4.3	0.37	0.36	○	47	47	94	8	8	0.9	1.1	4.2	3.0
實施例 5	103	5.0	0.31	0.30	○	47	47	94	7	8	0.9	1.2	4.2	2.8
實施例 6	105	2.5	0.38	0.38	○	47	47	94	6	6	0.8	1.1	4.2	3.0
實施例 7	104	4.3	0.39	0.37	○	47	47	94	6	6	0.7	1.0	4.2	3.0
比較例 1	187	3.7	0.28	0.28	○	0	0	0	17	18	2.3	2.3	4.0	3.3
比較例 2	105	0.9	0.38	0.37	○	47	47	94	8	130	1.6	4.0	3.5	0.8
比較例 3	83	1.3	0.45	0.43	△	94	0	94	7	200	1.5	3.9	3.5	1.2
比較例 4	173	0.7	0.50	0.48	×	9	84	93	19	233	2.3	4.4	3.5	0.9

[產業上利用之可能性]

【0153】根據本案發明，可提供一種積層薄膜，其係使用回收材料，同時，無機薄膜層的阻氣性優異，且在蒸煮殺菌這類的嚴酷濕熱處理後阻隔性及接著性仍優異。而且，本發明之積層薄膜由於加工步驟少且加工性優異而可容易製造，因此經濟性與生產安定性兩者均優異，可提供均質特性的阻氣性薄膜。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種積層薄膜，其係在基材薄膜的單面具有被覆層及無機薄膜層之積層薄膜，其特徵係該積層薄膜滿足下述(a)~(d)的要件：

(a)該基材薄膜含有從寶特瓶化學回收來的聚酯樹脂；

(b)該積層薄膜之無機薄膜層面的表面硬度為 120N/mm^2 以下；

(c)該積層薄膜的無機薄膜層面/相反側面的靜摩擦係數 μ_s 及動摩擦係數 μ_d 均為 $0.20\sim 0.40$ 的範圍；

(d)該積層薄膜的無機薄膜層面之 $2\mu\text{m}$ 見方中的算術平均粗糙度 R_a 為 $2.0\sim 6.0\text{nm}$ 的範圍。

【請求項 2】如請求項 1 之積層薄膜，其中該被覆層含有具有呋唑啉基或碳二亞胺基的樹脂為構成成分。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之積層薄膜，其中相對於構成該基材薄膜之全聚酯樹脂中的全部羧酸成分而言之間苯二甲酸成分的含有率為 5.0 莫耳%以下。

【請求項 4】如請求項 1 至 3 中任一項之積層薄膜，其中該無機薄膜層為氧化鋁、或氧化矽與氧化鋁之複合氧化物的層。

【請求項 5】如請求項 1 至 4 中任一項之積層薄膜，其中在該無機薄膜層上具有含有胺基甲酸酯樹脂的保護層。

【請求項 6】一種包裝材料，其係在如請求項 1 至 5 中任一項之積層薄膜的單面積層密封劑(sealant)層而成。