



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I862871 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 21 日

(21) 申請案號：110134301

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 15 日

(51) Int. Cl. :

B32B27/20 (2006.01)**B32B27/32 (2006.01)****B32B27/36 (2006.01)****B32B5/18 (2006.01)****B29C67/20 (2006.01)****G09F3/02 (2006.01)****B29K105/04 (2006.01)****B29K33/04 (2006.01)****B29L7/00 (2006.01)**

(30) 優先權：2020/09/15 日本

2020-154520

(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：松村芽衣 MATSUMURA, MEI (JP)；西尾正太郎 NISHIO, SHOTARO (JP)；清水亮 SHIMIZU, AKIRA (JP)

(74) 代理人：張耀暉；李元戎；莊志強

(56) 參考文獻：

CN 108884255A

CN 110325363A

審查人員：梁雅閔

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 27 頁

(54) 名稱

含有空洞之聚酯系膜、標籤用基材、標籤用膜以及輓標籤

(57) 摘要

本發明係提供一種含有空洞之聚酯系膜，遮蔽性、白色度、印刷性優異，並且例如用作為輓標籤的情形時，於送出標籤時、纏繞至製品時等，不產生皺摺以及扭曲等。

本發明係具有於內部含有空洞之 A 層與配置於該 A 層之兩面之 B 層而成之含有空洞之聚酯系膜，該 A 層由含有聚酯系樹脂 A 與聚丙烯系樹脂之組成物 A 所構成，該 B 層由含有無機粒子與聚酯系樹脂 B 之組成物 B 所構成，該膜至少於一方向之膜之自重撓曲量為 60mm 以上至 100mm 以下。

指定代表圖：

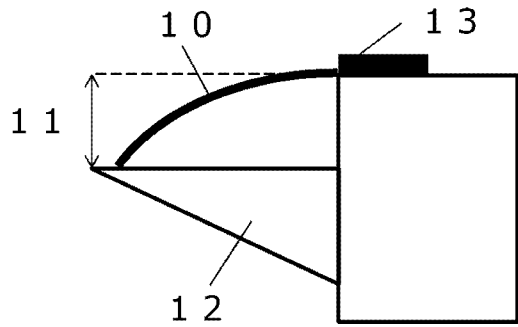
符號簡單說明：

10:試料

11:自重撓曲量

12:計測構件

13:磁鐵



【圖1】



公告本

I862871

【發明摘要】

【中文發明名稱】含有空洞之聚酯系膜、標籤用基材、標籤用膜以及輓標籤

【中文】

本發明係提供一種含有空洞之聚酯系膜，遮蔽性、白色度、印刷性優異，並且例如用作為輓標籤的情形時，於送出標籤時、纏繞至製品時等，不產生皺摺以及扭曲等。

本發明係具有於內部含有空洞之 A 層與配置於該 A 層之兩面之 B 層而成之含有空洞之聚酯系膜，該 A 層由含有聚酯系樹脂 A 與聚丙烯系樹脂之組成物 A 所構成，該 B 層由含有無機粒子與聚酯系樹脂 B 之組成物 B 所構成，該膜至少於一方向之膜之自重撓曲量為 60mm 以上至 100mm 以下。

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

10:試料

11:自重撓曲量

12:計測構件

13:磁鐵

【發明說明書】

【中文發明名稱】含有空洞之聚酯系膜、標籤用基材、標籤用膜以及輓標籤

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種含有空洞之聚酯系膜。

【先前技術】

【0002】以合成樹脂作為主成分之作為紙代替物之合成紙，相較於天然紙而言，耐水性、吸濕尺寸穩定性、表面穩定性等優異，而多用於標籤、貼紙、海報、記錄紙或包裝材料等。作為合成紙的主原料，使用聚乙烯系樹脂、聚丙烯系樹脂、聚酯系樹脂等。特別是以聚對苯二甲酸乙二酯作為代表之聚酯系樹脂，藉由其優異之機械性能、熱性能等而開展廣泛的用途。

【0003】欲獲得具有類似於紙的功能之膜之方法，一般來說，可列舉如：使膜內部多量地含有細微的空洞之方法；或是藉由對平坦之膜進行噴砂處理、化學蝕刻處理或消光化處理等表面處理而進行粗糙化之方法等。其中前述使膜內部多量地含有細微的空洞之方法，不僅可得到如紙般的遮蔽性、白色度，由於將膜本身輕量化，藉此抑制單位面積的成本；以及得到適度的柔軟性和緩衝性，藉此於印刷時的圖像清晰度優異，由於上述等優點，而多被採用。

【0004】使膜內部產生細微的空洞之方法，一般來說，可列舉如下方法：首先，係藉由將非相溶的熱可塑性樹脂(以下稱為非互溶樹脂)混合至聚酯系樹脂中，而得到將非互溶樹脂分散於聚酯系樹脂中之海島(sea-island)結構之熔融體。繼而，藉由從模擠出而形成未延伸片(sheet)，藉由至少於單軸方向進行延伸，而利用於聚酯系樹脂與非互溶樹脂之間的界面剝離使得空洞產生。相對於海成分之聚酯系樹脂，作為島成分之非互溶樹脂之種類較佳為使用聚乙烯系樹脂或聚

丙烯系樹脂、聚甲基戊烯系樹脂等聚烯烴系樹脂(例如參照專利文獻1至專利文獻3)、聚苯乙烯系樹脂(例如參照專利文獻4、專利文獻5)。特別是由空洞產生性和性價比的觀點來看，較佳為聚丙烯系樹脂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻1]日本特開昭49-134755號公報。

[專利文獻2]日本特開平2-284929號公報。

[專利文獻3]日本特開平2-180933號公報。

[專利文獻4]日本特公昭54-29550號公報。

[專利文獻5]日本特開平11-116716號公報。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 例如將以往的聚酯系合成紙用作為黏標籤的情形時，若剛性不充分則可能有損及作為標籤之外觀之虞。例如在送出標籤時出現皺摺，在纏繞於製品時大幅受到製品的凹凸的影響，可能導致凹痕或扭曲等問題。另一方面當剛性過大的情形時則可能有在纏繞於製品時施加於接著部分之應力變大，接著變得容易剝落之虞。

【0007】 另外近年來，由極力防止塑料製品因焚化而產生二氧化碳等環境破壞之觀點來看，必須減少使用量、或提高再生率。

【0008】 本發明的目的在於提供一種含有空洞之聚酯系膜，係改善上述的先前技術之問題點，遮蔽性、白色度、印刷性優異，進而藉由使用再生原料而

對環境的影響亦小，並且例如在用作為輓標籤的情形時，在送出標籤時、纏繞至製品時等，不會產生皺摺以及扭曲等。

[用以解決課題之手段]

【0009】此處，如上所述，例如作為標籤用基材而使用含有空洞之聚酯系膜的情形時，若剛性過大則在纏繞於製品時施加於接著部分之應力變大，接著變得容易剝落。另外，若降低剛性，則變得容易大幅受到製品的凹凸的影響，會傾向損及作為標籤之外觀。

另一方面，關於以往的聚酯系合成紙，若嘗試剛性之最佳化，則會傾向於遮蔽性、白色度變得不充分。進而，有製膜性降低、熱尺寸穩定性降低之傾向。

因此，以往的聚酯系合成紙中，若嘗試剛性之最佳化，則可能產生接著變得容易剝落、產生皺摺等問題。因此，在聚酯系合成紙中，至少關於上述物性中存在取捨之關係，需要均衡地具備這些物性之含有空洞之聚酯系膜。

【0010】本發明人致力研究的結果，發現藉由控制含有空洞之聚酯系膜中樹脂的種類、視密度、厚度、撓曲方向的彈性模數，且將自重撓曲量規定於特定範圍內，成功地消除了所有前述的取捨的問題。藉此可獲得如下之含有空洞之聚酯系膜：維持著含有空洞之聚酯系膜的遮蔽性以及白色度的狀態下，在送出標籤時、纏繞時等不產生皺摺以及扭曲等。

【0011】亦即，本發明之含有空洞之聚酯系膜係包含以下的構成。

1.一種含有空洞之聚酯系膜，係具有於內部含有空洞之A層以及配置在前述A層之兩面的B層；前述A層係由含有聚酯系樹脂A與聚丙烯系樹脂之組成物A所構成；前述B層係由含有無機粒子與聚酯系樹脂B之組成物B所構成；前述膜至少於一方向之膜之自重撓曲量為60mm以上至115mm以下。

- 2.於一形態中，其中前述聚酯系樹脂A以及聚酯系樹脂B中至少一者含有瓶再生原料。
- 3.於一形態中，其中組成物A包含5重量%至60重量%之含有空洞之聚酯系膜之回收原料。
- 4.於一形態中，其中組成物B中之無機粒子為氧化鈦。
- 5.於一形態中，其中換算為厚度50 μm 之光密度為0.55以上，且色調b值為4以下。
- 6.於一形態中，其中視密度為0.8g/cm³至1.2g/cm³之範圍內。
- 7.於一形態中，係一種標籤用基材，具有上述含有空洞之聚酯系膜。
- 8.於一形態中，係一種標籤用膜，在上述膜之至少單面具有油墨密接塗層。
- 9.於一形態中，係一種輓標籤，在上述標籤用膜之至少單面的一部份具有黏著層。

[發明功效]

【0012】 根據本發明，可提供遮蔽性、白色性、印刷性優異、高剛性之含有空洞之聚酯系膜。進而，本發明不易產生皺摺以及扭曲等。

【圖式簡單說明】

【0013】 [圖1]係表示自重撓曲量的測定方法之示意圖。

【實施方式】

【0014】 以下將詳細說明本發明。

根據本發明，可獲得進而輕量且製膜性以及熱尺寸穩定性優異之含有空洞之聚酯系膜。

另外，含有空洞之聚酯系膜可提供可用於以標籤作為代表之用途的合成紙，即使用作為輓標籤之情形時亦不易產生皺摺或扭曲等。

【0015】 本發明之含有空洞之聚酯系膜係具有：在內部含有空洞之A層、配置於A層之兩面之B層；A層係由含有聚酯系樹脂A與聚丙烯系樹脂之組成物A所構成；該B層係由含有無機粒子與聚酯系樹脂B之組成物B所構成。

作為由組成物A所構成之A層以及由組成物B所構成之B層的主成分之聚酯樹脂(以下有時簡記為聚酯系樹脂)，較佳係二羧酸或是二羧酸之酯形成性衍生物與二醇或是二醇之酯形成性衍生物所合成之聚合物。

作為此種聚酯系樹脂的代表例，可列舉聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸-2,6-乙二酯，由機械性能、耐熱性以及成本等的觀點來看，較佳為聚對苯二甲酸乙二酯。

本發明中，組成物A所含有之聚酯系樹脂A與組成物B所含有之聚酯系樹脂B可為相同的樹脂種類，亦可為不同的樹脂種類。另外，即使為相同的樹脂種類，亦可取分子量不同等的形態。

【0016】 此外，這些聚酯系樹脂在不損及本發明的目的範圍內，亦可與其他成分共聚合。具體而言，作為共聚成分，在二羧酸成分中可列舉間苯二甲酸、萘二羧酸、4,4-二苯基二羧酸、己二酸、癸二酸以及酯形成性衍生物等。此外，作為二醇成分，可列舉二乙二醇、己二醇、新戊二醇、環己烷二甲醇。此外，亦可列舉聚乙二醇、聚丙二醇等的聚氧化烯二醇。作為共聚合之量較佳為每構成重複單元為10莫耳%以內，更佳為5莫耳%以內。

【0017】 作為本發明的聚酯系樹脂的製造方法，可列舉首先藉由將前述二羧酸或其酯形成性衍生物與二醇或其酯形成性衍生物作為主起始原料，依照常

規方法進行酯化或酯交換反應後，再於高溫和減壓下進行縮聚反應等來製造之方法。

【0018】 作為本發明的聚酯系樹脂的極限黏度而言，由製膜性、再生利用性等方面來看較佳為0.50dl/g至0.9dl/g之範圍，更佳為0.55dl/g至0.85dl/g之範圍。極限黏度可使用聚酯系樹脂的粒料來測定。

【0019】 本發明的聚酯系樹脂在熔融溫度280°C、剪切速度121.6sec⁻¹中之熔融黏度為90Pa·s以上至400Pa·s以下，更佳為130Pa·s以上至350Pa·s以下。藉由熔融黏度在此種範圍中，可獲得遮蔽性、白色性、印刷性優異之高剛性之含有空洞之聚酯系膜。進而可獲得不易產生皺摺以及扭曲等、輕量且製膜性以及熱尺寸穩定性優異之含有空洞之聚酯系膜。

【0020】 繼而，說明在本發明所使用之非互溶樹脂。作為對於在本發明所使用之聚酯系樹脂呈非相溶的熱可塑性樹脂而言，可例示如聚烯烴系樹脂，例如較佳為聚丙烯系樹脂。聚丙烯系樹脂在聚酯系樹脂中以分散狀態均勻地混入，在延伸時在相對於基質樹脂之界面產生剝離而成為空洞形成源。

【0021】 上述非互溶樹脂、例如聚丙烯系樹脂的較佳調配量係隨著最終所獲得之膜所需要之空洞形成量、延伸條件等而有所不同。通常非互溶樹脂相對於組成物A的100質量%選自3質量%以上至未達40質量%、更佳為5質量%以上至30質量%之範圍。

非互溶樹脂的調配量在此種範圍內，有助於將自重撓曲量導向本發明之預定之範圍。另一方面，本發明中，若未達3質量%，則在延伸步驟所生成之空洞量不充分，難得獲得令人滿意的輕量性、柔軟性、可繪製性、書寫性等。另一

方面，若非互溶樹脂的調配量為40質量%以上，除了隨著調配量增加而延伸性顯著降低以外，可能損及耐熱性、強度、剛性故不佳。

【0022】 另外，在不損及本發明的作用功效的範圍內，於這些聚酯系樹脂或聚丙烯系樹脂中，亦可含有少量的其它的聚合物或抗氧化劑、熱穩定劑、消光劑、顏料、紫外線吸收劑、螢光增白劑、塑化劑或是其它的添加劑等。特別是為了抑制聚丙烯系樹脂的氧化劣化，較佳為含有抗氧化劑或熱穩定劑。抗氧化劑及熱穩定劑的種類並沒有特別的限制，例如可舉例為受阻型酚系、磷系、受阻型胺系等，可單獨或合併使用。相對於組成物A總量，添加量較佳為1ppm至50000ppm的範圍。

【0023】 在本發明的含有空洞之聚酯系膜中，為了提高遮蔽性、白色度，亦可根據需要而在形成A層之組成物A中含有無機粒子。作為前述無機粒子例如可列舉二氧化矽、高嶺石、滑石、碳酸鈣、沸石、氧化鋁、硫酸鋇、氧化鈦以及硫化鋅等。由遮蔽性以及白色度的觀點來看，較佳為氧化鈦、碳酸鈣、硫酸鋇。此外，這些無機粒子可以單獨使用，亦可以合併使用二種以上。這些粒子可藉由預先添加至聚酯系樹脂或非互溶樹脂中而被含有於膜內。

【0024】 本發明中，於組成物A中混合無機粒子之方法(例如於聚酯系樹脂或是非互溶樹脂中混合無機粒子之方法)並無特別限定，可列舉如將聚酯系樹脂與非互溶樹脂進行乾摻(dry blend)後直接投入製膜機的方法；以及將聚酯系樹脂與非互溶樹脂進行乾摻後，使用各種一般的混練機進行熔融混練而母料(masterbatch)化之方法等。

【0025】 本發明之含有空洞之聚酯系膜具有於內部含有空洞之A層與配置於該A層之兩面之B層作為層構成。藉由具有這種構成，可防止含有非互溶樹脂

之A層暴露於表面、可抑制非互溶樹脂的粒子的暴露、可防止產生輾髒污等步驟污染。另外，即使在A層含有回收原料時，藉由以含有無機顏料之B層來覆蓋，而具有防止白色度降低之功效。

本發明中，回收原料係如後述般，可使用於膜延伸後所切斷之耳部等。

【0026】 作為積層於A層之兩面之B層之厚度之和之比率，由空洞產生性以及抑制非互溶樹脂的暴露的觀點來看，相對於膜整體之厚度，較佳為1%至40%之範圍，更佳為5%至30%。B層之厚度之和在這種範圍內，有助於將自重撓曲量導向本發明之預定之範圍。另一方面，若B層之厚度之和未達1%之情形時，無法抑制非互溶樹脂的暴露故不佳。另一方面，當B層之厚度之和多於40%的情形時，難以形成為獲得充分的輕量性或緩衝性之空洞。

本發明中，B層之厚度之和只要在上述範圍內即可，配置於A層的單面之B層與配置於另一面之B層之厚度亦可不同。

【0027】 形成B層之組成物B係含有無機粒子。本發明中作為B層所含有之無機粒子可列舉如二氧化矽、高嶺石、滑石、碳酸鈣、沸石、氧化鋁、硫酸鋇、氧化鈦以及硫化鋅等。由遮蔽性或白色度的觀點來看，較佳為氧化鈦、碳酸鈣、硫酸鋇，更佳為氧化鈦。此外，這些無機粒子可以單獨使用1種，亦可以合併使用二種以上。這些粒子可藉由預先添加至聚酯系樹脂中而被含有於膜內。

【0028】 於B層中所含有之無機粒子的平均粒徑，由在後加工設置印刷層等之時的印刷品位的方面來看，較佳為 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下。另外，無機粒子的平均粒徑，由在膜製造步驟以及後加工步驟之滑動性或遮蔽性的方面來看，較佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上，尤佳為 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上。

【0029】 B層中的無機粒子的添加量，相對於形成B層之組成物B100質量%，較佳為5質量%至40質量%，更佳為7質量%至30質量%之範圍。

當添加量未達5質量%的情形時，難以提高遮蔽性以及白色度，反之，當添加量多於40重量%的情形時，製膜性的惡化以及膜的機械的強度係隨著無機粒子的調配量增加而顯著惡化故不佳。

B層中的無機粒子相對於膜整體之含有率較佳為1質量%至30質量%，更佳為2質量%至20質量%之範圍。當添加量未達1質量%的情形時，難以提高遮蔽性或白色度，反之，當添加量多於30質量%的情形時，製膜性的惡化或膜的機械的強度顯著惡化故不佳。

【0030】 另外，為了改良印刷用油墨以及/或是塗布劑等之塗布性以及/或是接著性，亦可於本發明之含有空洞之聚酯系膜中至少單面設置塗布層。作為構成該塗布層之化合物而言，較佳為聚酯系樹脂。其他亦可適用聚胺基甲酸酯樹脂、聚酯胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醚系樹脂等一般作為提高聚酯系膜的接著性之手段(易接著層)而揭示之化合物。另外亦可為了提高這些易接著層的密接耐久性而形成交聯結構。藉由含有交聯劑，可更提高在高溫高濕下之密接性。作為具體的交聯劑，可列舉如尿素系、環氧系、三聚氰胺系、異氰酸酯系、噁唑啉系、碳二亞胺系等。另外，為了促進交聯反應，可根據需要而適當使用觸媒等。

【0031】 為了於表面賦予滑動性或消光(matt)性、油墨吸收性等，塗布層亦可含有滑劑粒子。粒子可為無機粒子，亦可為有機粒子，並無特別限定。例如可列舉：(1)二氧化矽、高嶺石、滑石、輕質碳酸鈣、重質碳酸鈣、沸石、氧化鋁、硫酸鋇、碳黑、氧化鋅、硫酸鋅、碳酸鋅、氧化鋯、氧化鈦、矽酸鋁、

矽藻土、矽酸鈣、氫氧化鋁、碳酸鈣、碳酸鎂、磷酸鈣、氫氧化鎂、硫酸鋇等無機粒子、(2)丙烯酸或是甲基丙烯酸系、氯乙烯系、醋酸乙烯酯系、尼龍、苯乙烯/丙烯酸系、苯乙烯/丁二烯系、聚苯乙烯/丙烯酸系、聚苯乙烯/異戊二烯系、聚苯乙烯/異戊二烯系、甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸丁酯系、三聚氰胺系、聚碳酸酯系、尿素系、環氧系、胺基甲酸酯系、酚系、鄰苯二甲酸二烯丙酯系、聚酯系等有機粒子。為了賦予塗布層適度的滑動性，尤佳係使用二氧化矽。

【0032】 作為設置塗布層的方法，可適用通常所使用之凹版塗布方式、模唇塗布方式、浸塗方式、噴霧塗布方式、簾幕塗布方式、氣刀塗布方式、刮刀塗布方式、逆輥塗布方式等方法。塗布階段可為：於膜的延伸前進行塗布的方法；於縱向延伸後進行塗布的方法；於延伸處理結束後的膜表面進行塗布的方法等之任一者的方法。

【0033】 本發明之聚酯系樹脂A、聚酯系樹脂B中皆可含有瓶再生原料等再生原料。

由環保措施的觀點來看，再生原料相對於膜整體的聚酯系樹脂較佳含有20%以上，進而含有30%以上。

例如於含有空洞之聚酯A層的原料中含有瓶再生原料(例如再生聚酯)的情形時，組成物A所含有之再生聚酯之量相對於組成物A的固形物100質量%而言亦可為5質量%以上，例如50質量%以上，亦可為60質量%以上，亦可為70質量%以上。

另外，於含有空洞之聚酯B層的原料中含有瓶再生原料(例如再生聚酯)的情形時，組成物B所含有之再生聚酯之量相對於組成物B的固形物100質量%而言亦

可為5質量%以上，例如50質量%以上，亦可為60質量%以上，亦可為70質量%以上。

於一形態中，組成物B的固形物100質量%所含有之瓶再生原料(例如再生聚酯)之量多於組成物A的固形物100質量%所含有之瓶再生原料(例如再生聚酯)之量。

【0034】 本發明之含有空洞之聚酯系膜，可將由製膜步驟所產生的耳部、斷裂問題等所產生之屑膜所構成之自我再生原料用於A層。由原料成本減低、白色度以及製膜性的觀點來看，這種含有空洞之聚酯系膜之回收原料(自我再生原料)的添加量，較佳為相對於形成A層之組成物A中的各組成合計量為5重量%至60重量%。另外，於B層中亦可含有自我再生原料亦無妨。

【0035】 繼而，對於本發明之含有空洞之聚酯系膜的製膜方法進行說明，但並非特別限定於此。例如，以通常的方法將前述組成物所構成之混合物作乾燥後，由T字形的噴嘴熔融擠出成片狀，藉由靜電施加法等使其緊貼於澆鑄滾筒(casting drum)而冷卻固化，得到未延伸膜。然後，將該未延伸膜進行延伸或配向處理；以下舉例說明一般最常使用之逐步雙軸延伸方法，特別是將未延伸膜於長度方向進行縱向延伸，然後於寬度方向進行橫向延伸的方法。首先，朝向長度方向的縱向延伸步驟係將膜加熱，於周速相異的2支或數支的輥之間延伸1.0倍至5.0倍。此時作為加熱手段，亦可為使用加熱輥的方法或是使用非接觸的加熱介質的方法，亦可合併使用這些方法，較佳係膜的溫度範圍設為($T_g - 10^\circ\text{C}$)至($T_g + 50^\circ\text{C}$)。

繼而藉由將單軸延伸膜導入至拉幅機，於寬度方向以($T_g - 10^\circ\text{C}$)至($T_m - 10^\circ\text{C}$)以下的溫度進行1.0倍至6.0倍延伸而獲得雙軸延伸膜。其中， T_g 為聚酯系

樹脂的玻璃轉移溫度， T_m 為聚酯的熔點。另外較佳對於藉由上述方式所獲得之膜根據需要而施以熱處理，較佳為以 $(T_m - 60^\circ\text{C})$ 至 T_m 之範圍作為處理溫度來進行。

此外，本發明中，如後所述，可藉由構成各層之樹脂等組成、膜厚、延伸條件等各種因素來導向本發明所規定之自重撓曲量。

【0036】 本發明之含有空洞之聚酯系膜較佳係光密度(OD值)為0.55以上，更佳為0.6以上。

當OD值未達0.55的情形時，無法獲得充分的遮蔽性，當用於標籤等的情形時，印刷時的圖像的清晰度劣化，而損及商品價值。OD值較佳為1.5以下。當超過1.5的情形時白色度飽和且成本面而言不佳。此外，OD值係藉由以後述的評價方法所記載之測定方法所獲得之換算為厚度 $50\ \mu\text{m}$ 之值。

【0037】 本發明之含有空洞之聚酯系膜較佳係色調b值為4.0以下，又更佳為3.0以下。當b值大於4.0的情形時，白色度劣化，作成標籤等的情形時，印刷時的清晰度低落，而損及商品價值。色調b值較佳為 -5.0 以上。當b值小於 -5.0 的情形時，膜的藍色調增強，用作為印刷基材時無法均衡地滿足解析度。

【0038】 本發明之含有空洞之聚酯系膜，因130mm的長度的試料的自重所致之撓曲為60mm以上至115mm以下，例如用作為輓標籤的情形時，可達成用作為在送出標籤時或纏繞至製品時不產生皺摺或扭曲等之標籤之膜。

藉由使得自重撓曲為60mm以上，可抑制剛性變得過大，可抑制在纏繞於製品時施加於接著部分之應力變得過大，可防止接著變得容易剝落。另一方面。藉由使得自重撓曲為115mm以下，而表現充分的剛性，並且可具備例如作為標

籤之優異外觀。例如可防止送出標籤時出現皺摺，可在纏繞於製品時於製品的凹凸表現追隨性，可防止導致凹痕、扭曲之問題。

自重撓曲可藉由視密度、厚度、撓曲方向的彈性模數而有效率地調整。

【0039】 於一形態中，130mm的長度的試料之自重撓曲量為61mm以上至114.5mm以下，例如61.5mm以上至114mm以下。藉由在這種範圍內，可更有效率地抑制剛性變得過大，可更有效率地抑制在纏繞於製品時施加於接著部分之應力變得過大，可防止接著變得容易剝落。並且可具備例如作為標籤之優異外觀。可防止例如在送出標籤時出現皺摺，可在纏繞於製品時於製品的凹凸表現追隨性，可防止導致凹痕、扭曲之問題。

【0040】 本發明之自重撓曲量，可以以下的條件進行測定。如圖1所示，準備了切出撓曲方向150mm、寬度20mm之試料10，以自水平面下垂之長度成為130mm的方式以磁鐵13固定。將此時之膜之垂下部分的前端與膜固定部的垂直方向的距離11設為自重撓曲。此外，距離11的測定可使用任意的計測構件12進行測定。

自重撓曲量的測定係於25°C、濕度50%的條件下進行測定。另外，試驗片的厚度可調整於20 μm 以上至300 μm 以下之範圍內進行測定。

【0041】 本發明之含有空洞之聚酯系膜之厚度雖為任意，較佳為20 μm 以上至300 μm 以下，例如40 μm 以上至140 μm 以下，又更佳為40 μm 以上至120 μm 以下。於一形態中，厚度為40 μm 以上至115 μm 以下。

厚度對於自重撓曲量的影響大，使用本發明之構成以及樹脂的情形時，藉由將厚度設於上述範圍內，可使膜具有彎曲剛性，並可將自重撓曲量控制為小。進而，因可將自重撓曲量控制為小，故可防止作為標籤之操作性變差。

【0042】 雖因膜之厚度而異，但本發明之含有空洞之聚酯系膜在撓曲方向的彈性模數較佳為2500MPa以上，又更佳為3500MPa以上。藉由彈性模數為2500MPa以上，可防止在送出輓標籤時產生皺摺。根據本發明，即使在無法將膜之厚度加大的情形時仍可加大彈性模數而藉此調整為適宜的自重撓曲量的膜。彈性模數可藉由長度方向以及寬度方向的延伸倍率或是熱處理條件來有效率地調整。

【0043】 本發明之含有空洞之聚酯系膜之視密度較佳為 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上至 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，更佳為 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 以上至 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。當視密度為 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，則可抑制空洞過多，可防止在印刷加工等後加工時或使用時操作性變差。當視密度為 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的情形時，可獲得充分的輕量性與緩衝性。另外對於自重撓曲量之影響來說，藉由視密度為 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，即使在同厚度中仍可抑制自重變大，可防止自重撓曲量超過本發明之範圍。另外，視密度係藉由以後述的評價方法所記載之測定法所獲得之值。

【0044】 本發明的膜之撓曲方向彈性模數亦可為2800MPa以上至6500MPa以下。

藉由撓曲方向彈性模數在這種範圍內，可更有效率地抑制剛性變得過大，可更有效率地抑制在纏繞於製品時施加於接著部分之應力變大，可防止接著變得容易剝落。並且，可具備例如作為標籤之優異外觀。可防止例如在送出標籤時出現皺摺，可在纏繞於製品時於製品的凹凸表現追隨性，可防止導致凹痕、扭曲之問題。

本發明中，不僅控制樹脂的種類，較佳係可藉由控制視密度、厚度、上述撓曲方向的彈性模數而更有效率地將自重撓曲量規定於本發明之範圍。

此外，撓曲方向彈性模數之樣品的「撓曲方向」係與前述的自重撓曲量之規定相同。

【0045】撓曲方向彈性模數較佳為2500MPa以上至7500MPa以下，例如3500MPa以上至6500MPa以下。

【0046】本發明之抗彎曲度(bending resistance)例如超過15N·cm至未達65N·cm。於一形態中，抗彎曲度為16.5N·cm以上至59.5N·cm以下。藉由抗彎曲度在這種範圍內，可更有效率地抑制在纏繞於製品時施加於接著部分之應力變大，可防止接著變得容易剝落。並且，可具備例如作為標籤之優異外觀。可防止例如在送出標籤時出現皺摺，可在纏繞於製品時於製品的凹凸表現追隨性，可防止導致凹痕、扭曲之問題。

【0047】含有空洞之聚酯系膜亦可具有 $5\mu\text{m}^2$ 以上的空洞，例如亦可具有 $10\mu\text{m}^2$ 以上的空洞，亦可具有 $15\mu\text{m}^2$ 以上的空洞。例如空洞亦可具有 $35\mu\text{m}^2$ 以下、 $30\mu\text{m}^2$ 以下的空洞。本揭示中，藉由具有這種空洞，可均衡地具備抗彎曲度與視密度。另外，藉由在A層中具有這種空洞尺寸，可均衡地具備抗彎曲度與視密度，進而，可表現良好的OD值、色調b值。

於一形態中，當含有空洞之聚酯系膜具有 $5\mu\text{m}^2$ 以上的空洞的情形時，含有聚酯系樹脂A與聚丙烯系樹脂之組成物A所含有之聚丙烯系樹脂的粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以上至 $25\mu\text{m}$ 以下，例如 $3\mu\text{m}$ 以上至 $20\mu\text{m}$ 以下，例如 $3\mu\text{m}$ 以上至 $17\mu\text{m}$ 以下。聚丙烯系樹脂的粒徑例如亦可為膜整體之厚度的5%以上的尺寸，亦可為10%以上的尺寸。此外，粒徑例如可在未延伸狀態的膜中確認。

雖非限定在特定的理論中做解釋，但藉由將上述尺寸的空洞與聚丙烯粒徑設為本發明之範圍內，例如除了遮蔽性、白色性、印刷性優異、高剛性之功效以外，亦可發揮不易產生皺摺以及扭曲等之功效。

【0048】 另一形態中，本發明係提供一種標籤用基材，係具有上述含有空洞之聚酯系膜。進而，本發明係提供一種標籤用膜，係於上述含有空洞之聚酯系膜的至少單面具有油墨密接塗層。另外，本發明係提供一種輓標籤，係在前述標籤用膜中至少單面中一部份具有黏著層。

[實施例]

【0049】 以下將列舉實施例而具體地說明本發明。另外，本發明並不限定於下述之實施例。此外，實施例及比較例的各評價項目是由以下方法測定。

【0050】 (1)極限黏度 $[\eta]$

溶解於苯酚/四氯乙烷=60/40(質量比)的混合溶劑，並使用奧士華黏度計在30°C測定。另外，進行3次測量，求出其平均值。

【0051】 (2)視密度

將膜切出4片的5.0cm見方的正方形，將4片疊合且使用測微計(micrometer)取4位有效數字並改變整體厚度的位置測定10處，求出4片疊合厚度的平均值。將此平均值除以4並四捨五入至3位有效數字，每片的平均厚度設為(t:μm)。將同試料4片的質量(w:g)取4位有效數字，使用自動上皿天秤作測定，藉由下式求得視密度。另外，將視密度四捨五入至3位有效數字。

$$\text{視密度}(\text{g}/\text{cm}^3) = w / (5.0 \times 5.0 \times t \times 10^{-4} \times 4)$$

【0052】 (3)光密度(OD值)

使用伊原電子工業股份有限公司製的透射濃度計「Ihac-T5型」進行測定，換算至膜厚度50 μm 。另外，當光密度的值越高則顯示出越大的遮蔽性。

【0053】 (4)色調b值

色調b值係使用日本電色公司製色差計(ZE6000)，依據JIS-8722進行測定，換算至膜厚度50 μm 。此b值越小，可判斷白色度越高、黃色調越弱。

【0054】 (5)自重撓曲

準備了切出成為撓曲方向150mm、寬度20mm之試料(10)，以自水平面下垂之長度成為130mm的方式以磁鐵(13)固定。此時之膜之垂下部分的前端與膜固定部的垂直方向的距離設為自重撓曲(參照圖1)。

表中，以方向「寬度」所表示之試驗片，係指沿著與所獲得之雙軸延伸膜的長度方向為垂直的寬度方向切成長度「150mm」，並沿著所獲得之雙軸延伸膜的長度方向「切割20mm」而製作試驗片。

【0055】 (6)抗彎曲度

抗彎曲度係以上述方法所求得之自重撓曲設為 δ ，藉由以下之式算出。3片的平均自重撓曲設成 δ 。

$$Br = WL^4/8 \delta$$

Br：抗彎曲度(mN·cm)

W：試驗片每單位面積之重力(mN/cm²)

L：試驗片的長度(cm)

δ ：自重撓曲(cm)

【0056】 使用如表1所示之原料，製作了下述實施例以及比較例的膜。

【0057】 (7)關於皺摺之評價

將撓曲方向30cm且相對於撓曲方向呈正交之方向8cm的標籤用膜，以目視評價纏繞於模擬製品之試驗片時有無產生皺摺。

評價結果

○：未觀察到皺摺。

△：在膜中一部分，觀察到極些微尺寸的皺摺。

x：於膜整面產生皺摺。

【0058】 (8)關於接著性之評價

關於各試驗片，進行了在纏繞於製品時的接著部分之評價。

將撓曲方向30cm且相對於撓曲方向呈正交之方向8cm的標籤用膜，以目視評價纏繞於模擬製品之試驗片且以膠水2cm貼合兩端時有無剝離。

評價結果

○：纏繞於模擬製品之試驗片之後，未產生接著部分的剝離。

△：纏繞於模擬製品之試驗片之後，在接著部分的極些微位置產生剝離。

x：纏繞於模擬製品之試驗片之後，產生了接著部分的剝離。

【0059】 (實施例1)

[製造氧化鈦母粒料(M1)]

將於熔融黏度200Pa·s的聚對苯二甲酸乙二酯樹脂50質量%混合了平均粒徑0.3 μm(電子顯微鏡法)的銳鈦礦(anatase)型二氧化鈦50質量%所得之物供給於通氣式雙軸擠出機，經混練而製造含有氧化鈦之母粒料(M1)。

【0060】 [製造未延伸膜]

混合熔融黏度200Pa·s的聚對苯二甲酸乙二酯樹脂74質量%、以及熔融黏度500Pa·s的聚丙烯樹脂21質量%、前述含有氧化鈦之母粒料(M1)5質量%並施以真

空乾燥，作成含有空洞之聚酯A層的原料。此外，聚對苯二甲酸乙二酯樹脂係含有瓶再生原料之樹脂。更詳細而言，A層的原料所含有之聚對苯二甲酸乙二酯樹脂係含有相對於該樹脂的總量為5質量%以上之量之瓶再生原料。

另一方面，將前述含有氧化鈦之母粒料(M1)30質量%與熔融黏度200Pa·s的聚對苯二甲酸乙二酯樹脂70質量%經粒料混合並施加真空乾燥，作成含有無機粒子之聚酯B層的原料。另外，B層的原料所含有之聚對苯二甲酸乙二酯樹脂係含有瓶再生原料。此外，組成物B的固形物100質量%所含有之瓶再生原料之量多於組成物A的固形物100質量%所含有之瓶再生原料之量。

將這些原料供給於個別的擠出機且以280°C熔融，使含有空洞之聚酯A層與含有無機粒子之聚酯B層成為B/A/B之順序的方式作積層，以厚度比率成為10/80/10的方式於進料塊進行接合之後，自T模頭擠出至被調節在30°C之冷卻滾筒上，製造二種三層構成的未延伸膜。

【0061】 [含有空洞之聚酯系膜的製作]

使用加熱輥將未延伸膜a均勻加熱至70°C，並於周速相異之2對的夾輥(nip roll)之間縱向延伸至3.2倍。此時，作為膜的輔助加熱裝置，係於夾輥中間部，使得具備金反射膜之紅外線加熱器(額定20W/cm)以朝向膜之兩面距離膜表面1cm的方式設置並進行加熱。將如此所獲得之單軸延伸膜導入至拉幅機，加熱至140°C並橫向延伸至4.0倍，固定寬度並以240°C施以熱固定處理，進而藉由以210°C使之於寬度方向弛緩3%，獲得厚度75 μm 之含有空洞之聚酯系膜(B/A/B)。將實施例1的評價結果合併記載於表1。聚丙烯樹脂的分散粒徑被控制在適宜的尺寸，並且20 μm^2 以上的空洞的數量亦多，視密度、OD值(遮蔽性)、色調b值、熱

收縮率(MD方向以及TD方向)、以及製膜性皆為良好。寬度方向的撓曲、抗彎曲度亦良好。

【0062】 (實施例2)

除了將撓曲方向設成長度方向以外，以與實施例1同樣的方式獲得厚度75 μm 之含有空洞之聚酯系膜。

(實施例3)

以與實施例1同樣的方式獲得厚度50 μm 的含有空洞之聚酯系膜。

(實施例4)

以與實施例1同樣的方式獲得厚度100 μm 的含有空洞之聚酯系膜。

(實施例5)

除了將未延伸膜之聚丙烯樹脂的添加量設成15質量%以外，以與實施例1同樣的方式獲得厚度75 μm 的含有空洞之聚酯系膜。

(實施例6)

除了將未延伸膜之聚丙烯樹脂的添加量設成30質量%以外，以與實施例1同樣的方式獲得厚度75 μm 的含有空洞之聚酯系膜。

(實施例7)

除了將長度方向的延伸倍率設為1.0倍以外，以與實施例1同樣的方式獲得厚度50 μm 的含有空洞之聚酯系膜。

(實施例8)

除了將長度方向的延伸倍率設為1.0倍以外，以與實施例1同樣的方式獲得厚度75 μm 的含有空洞之聚酯系膜。

(實施例9)

除了將撓曲方向設成長度方向以外，以與實施例8同樣的方式獲得厚度75 μm 之含有空洞之聚酯系膜。

(實施例10)

除了將撓曲方向設成長度方向以外，以與實施例8同樣的方式獲得厚度100 μm 之含有空洞之聚酯系膜。

【0063】 (參考例1)

除了使用在實施例1所獲得之包含含有空洞之聚酯系膜之回收原料(源自膜的耳部)30質量%以及熔融黏度200Pa·s的聚對苯二甲酸乙二酯44質量%之組成物A以外，以與實施例1同樣的方式獲得含有空洞之聚酯系膜。

色調相較於實施例1而言略差，但其它物性良好。

【0064】 (比較例1)

除了將未延伸膜之聚丙烯樹脂的添加量設成0質量%以外，以與實施例1同樣的方式獲得厚度75 μm 的含有空洞之聚酯系膜。

(比較例2)

除了將未延伸膜之聚丙烯樹脂的添加量設成50質量%以外，以與實施例1同樣的方式製造厚度75 μm 的含有空洞之聚酯系膜，但製膜性差而無法獲得膜。

(比較例3)

以與實施例1同樣的方式獲得厚度38 μm 的含有空洞之聚酯系膜。

(比較例4)

以與實施例1同樣的方式獲得厚度150 μm 的含有空洞之聚酯系膜。

【0065】

[表1A]

	製膜條件					
	PP 添加量	長度方向 延伸倍率	寬度方向 延伸倍率	長度方向延伸溫度 (°C)	寬度方向預熱溫度 (°C)	熱固定溫度 (°C)
實施例 1	21	3.2	4.0	70	140	240
實施例 2	21	3.2	4.0	70	140	240
實施例 3	21	3.2	4.0	70	140	240
實施例 4	21	3.2	4.0	70	140	240
實施例 5	15	3.2	4.0	70	140	240
實施例 6	30	3.2	4.0	70	140	240
實施例 7	21	1.0	4.0	70	140	240
實施例 8	21	1.0	4.0	70	140	240
實施例 9	21	1.0	4.0	70	140	240
實施例 10	21	1.0	4.0	70	140	240
比較例 1	0	3.2	4.0	70	140	240
比較例 2	50	3.2	4.0	70	140	240
比較例 3	21	3.2	4.0	70	140	240
比較例 4	21	3.2	4.0	70	140	240

【0066】

[表1B]

	物性									評價結果		
	PP 粒徑 (未延伸膜內) (μm)	厚度 (μm)	方向	視密度(g/cm^3)	撓曲方向彈性模數 (Mpa)	撓曲量 (mm)	抗彎曲度 (N·cm)	OD 值	色調 b 值	製膜性	耐皺摺	接著性
實施例 1	12	75	寬度	1.03	3390	85	32	0.63	0.7	○	○	○
實施例 2	12	75	長度	1.03	2730	97	28	0.63	0.7	○	○	○
實施例 3	10	50	寬度	1.07	3580	110	17	0.63	0.7	○	○	○
實施例 4	15	100	寬度	0.99	3310	64	54	0.63	0.7	○	○	○
實施例 5	10	75	寬度	1.08	3580	86	33	0.63	0.7	○	○	○
實施例 6	14	75	寬度	0.98	3240	86	30	0.63	0.7	○	○	○
實施例 7	10	50	寬度	0.93	5790	95	17	0.63	0.7	○	○	○
實施例 8	12	75	寬度	0.92	5530	64	38	0.63	0.7	○	○	○
實施例 9	12	75	長度	0.91	2330	100	24	0.63	0.7	○	○	○
實施例 10	12	100	長度	0.89	2180	74	42	0.63	0.7	○	○	○

比較例 1	-	75	寬度	1.42	3410	105	35	0.35	0.7	○	○	○
比較例 2	18	75	寬度	-	-	-	-	0.63	0.7	×	-	-
比較例 3	10	38	寬度	1.10	3840	121	12	0.63	0.7	○	×	○
比較例 4	19	150	寬度	0.95	3230	49	102	0.63	0.7	○	○	×

【0067】 比較例1至比較例4之中，皆至少於一方向之膜之自重撓曲量在本發明之範圍外。因此，產生了外觀不良、產生皺摺等問題。

[產業可利用性]

【0068】 根據本發明，即使是使用便宜的聚丙烯系樹脂作為空洞產生劑的情形時，仍可提供一種輕量性或緩衝性優異、遮蔽性、白色度、熱尺寸穩定性、以及製膜性亦良好之含有空洞之聚酯系膜。

【符號說明】

【0069】

10:試料

11:自重撓曲量

12:計測構件

13:磁鐵

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種含有空洞之聚酯系膜，係具有於內部含有空洞之 A 層、以及配置在前述 A 層之兩面的 B 層；

前述 A 層係由含有聚對苯二甲酸乙二酯樹脂 A 與聚丙烯系樹脂之組成物 A 所構成；

前述 B 層係由含有無機粒子與聚對苯二甲酸乙二酯樹脂 B 之組成物 B 所構成；

前述聚對苯二甲酸乙二酯樹脂 A 以及聚對苯二甲酸乙二酯樹脂 B 中皆含有瓶再生原料；

組成物 B 所含有之瓶再生原料之量多於組成物 A 所含有之瓶再生原料之量；

前述膜至少於一方向之膜之自重撓曲量為 60mm 以上至 115mm 以下，前述自重撓曲量係於 25°C、濕度 50% 的條件下，將撓曲方向 150mm、寬度 20mm、厚度 20 μ m 以上至 300 μ m 之試驗片，以自水平面下垂之長度成為 130mm 的方式以磁鐵固定，將此時之試驗片之垂下部分的前端與試驗片的固定部的垂直方向的距離；

抗彎曲度為超過 15N·cm 至未達 65N·cm，前述抗彎曲度係以 $Br = WL^4/8\delta$ 來算出，其中 Br：抗彎曲度(mN·cm)，W：試驗片每單位面積之重力(mN/cm²)，L：試驗片的長度(cm)， δ ：自重撓曲(cm)。

【請求項2】 如請求項 1 所記載之含有空洞之聚酯系膜，其中組成物 A 含有 5 重量%至 60 重量%之含有空洞之聚酯系膜之回收原料。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所記載之含有空洞之聚酯系膜，其中撓曲方向彈性模數為 2500MPa 以上至 7500MPa 以下。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所記載之含有空洞之聚酯系膜，其中換算為厚度 $50\mu\text{m}$ 之光密度為 0.55 以上，且色調 b 值為 0.7 以下。

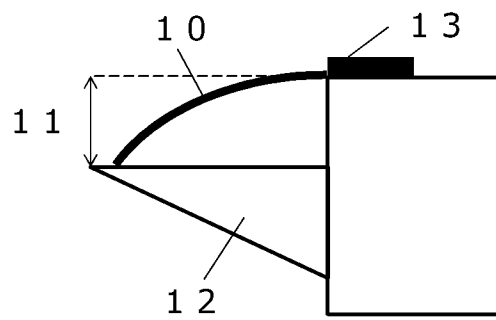
【請求項5】 如請求項 1 或 2 所記載之含有空洞之聚酯系膜，其中視密度為 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之範圍內。

【請求項6】 一種標籤用基材，係具有如請求項 1 至 5 中任一項所記載之含有空洞之聚酯系膜。

【請求項7】 一種標籤用膜，係在如請求項 1 至 5 中任一項所記載之含有空洞之聚酯系膜之至少單面具有油墨密接塗層。

【請求項8】 一種輓標籤，係在如請求項 7 所記載之標籤用膜之至少單面的一部份具有黏著層。

【發明圖式】



【圖1】