



(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 I623584 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：103117246

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 16 日

(51)Int. Cl. : C08L67/02 (2006.01) C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2013/11/13 日本 2013-235370

2013/11/13 日本 2013-235371

(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：後藤孝道 GOTO, TAKAMICHI (JP)；中谷伊志 NAKAYA, TADASHI (JP)；池畠良知 IKEHATA, YOSHITOMO (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

(56)參考文獻：

TW 200513488A

CN 1832854A

JP 5-200860A

JP 2006-249213A

審查人員：梁雅閔

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 45 頁

(54)名稱

雙軸延伸聚酯薄膜及其製造方法

(57)摘要

本發明係有關一種雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜，其特徵為例如包含含有 60 質量%以上之聚對苯二甲酸丁二酯的聚酯樹脂組成物、測定頻率 10Hz 下之動態黏彈性測定之 $\tan\delta$ 值的峰頂在 MD 方向、TD 方向均處於 60°C 以上 100°C 以下之範圍，且 $\tan\delta$ 峰值在 MD 方向、TD 方向均處於 0.080~0.15 之範圍。本發明之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜對於轉換薄膜、殺菌袋包裝或液體包裝等的食品包裝用薄膜、引伸成形用薄膜等可特佳地使用。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

雙軸延伸聚酯薄膜及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係有關防濕性及抗針孔性、耐破袋性優良，特別是對於殺菌袋包裝或液體包裝可特佳地使用的雙軸延伸聚酯薄膜(具體而言為雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜)及其製造方法。

【0002】又，本發明亦有關適於以往尼龍薄膜或其他柔軟薄膜之慣用用途，且耐衝擊性及彎撓性、力學強度的平衡優良雙軸延伸聚酯薄膜(具體而言為雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜)的及其製造方法。

【先前技術】

【0003】聚對苯二甲酸丁二酯(以下為PBT)由於力學特性、耐衝擊性，甚而阻氣性、耐藥品性優良，傳統上係作為工程塑膠使用，尤其基於結晶速度快、生產性良好觀點，亦作為有用之材料而使用。又，為活用其特性，在轉換薄膜、食品包裝用薄膜、引伸成形用薄膜等的薄膜領域亦就其應用加以研究。

【0004】舉例而言，專利文獻1中揭露一種藉由具有特定範圍之穿刺位移的未延伸PBT薄膜，而對於鋰離子電池之外裝用等進行引伸成形的用途具有優良的加工適性之技術。然，由於所述習知技術為未延伸者，PBT之配向較弱，基於力學特性或耐衝擊性觀點，有所謂未能充

分發揮PBT原本之特性的問題。

【0005】再者，自昔至今，公認PBT其結晶速度高，不易實施雙軸延伸。此係因延伸過程中的配向引起結晶化，而不易實施延伸所致。

對此，為活用PBT原本所具特性，過去40年以上已進行以藉雙軸延伸化提高平面配向而提升作為薄膜之力學特性及耐衝擊性為目的的研究；亦針對以往之PBT薄膜進行數次考究。

【0006】專利文獻2中揭露藉由對固有黏度為0.7dl/g以上的PBT進行拉幅同時雙軸延伸，可得力學性質優良的聚對苯二甲酸丁二酯薄膜等技術。

【0007】又，專利文獻3中揭露一種藉由對原料之固有黏度為0.7dl/g以上的PBT利用管狀同時雙軸延伸法實施延伸，可得薄膜之面配向度為0.07至0.18的聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之技術。

【0008】再者，專利文獻4中揭露一種藉由將自環狀模擠出的未延伸原料卷急速冷卻來抑制PBT之結晶化，其後透過利用管狀同時雙軸延伸法實施雙軸延伸，可得各向異性少、機械性質或尺寸穩定性優良的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之技術。

【0009】然而，在利用此等同時雙軸延伸法的延伸中，對於PBT等結晶化較快的樹脂在廣範圍雖可應用之，但另一方面因該製造方法導致厚度精確度差，且平面配向係數不高，從而，所得薄膜有穿刺強度或衝擊強度不充分等問題。

再者，特別是對於管狀同時雙軸延伸法，歸因於該製膜方法，製膜速度無法提升，而有生產性差等課題。

【0010】另一方面，作為比起管狀同時雙軸延伸法，製膜速度更快、生產性更優良的製膜方法，係有逐次雙軸延伸法。然而，若為如PBT等結晶速度較快的樹脂時，在朝一方向實施延伸的情況下，分子鏈朝著與延伸方向相同的方向排列，其次朝與第一階段呈直角方向實施延伸時，此排列逐漸消失，而無法避免頸縮(necking)。因此，為了消除頸縮，則需予延伸至延伸極限，從而有容易發生斷裂等問題。

【0011】又，如專利文獻5所述，若為藉由自T字模擠出並流延於冷卻輥等方法而得未延伸片，其後實施延伸等的製膜方法時，為了消除薄膜的表面缺陷並提高厚度的均勻性，則需提高膜狀熔融物與旋轉冷卻鼓輪表面之密接性，基於此等理由，對PBT實施逐次雙軸延伸，比起利用管狀同時雙軸延伸法獲得PBT之雙軸延伸薄膜，可謂更加困難。

【0012】作為利用逐次雙軸延伸之PBT的雙軸延伸技術，將PBT自T字模擠出後使其與冷卻輥接觸，其後，設延伸倍率為3.5倍以下朝TD方向實施延伸後，以100000%/分鐘以上之變形速度朝MD方向實施延伸來製造雙軸延伸PBT薄膜，藉此製造經均勻延伸之無厚度不均的薄膜之技術已廣為人知(參照專利文獻5)。然而，所述習知技術，由實施例之結果可知，由於僅增大MD方向的變形速度，而使伸度低、透明性或尺寸穩定性差，而有無法形

成在MD方向與TD方向取得平衡的薄膜的問題。

【0013】如上述，習知雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜尚未具有作為包裝用材料使用所需之充分的特性(例如防濕性、抗針孔性、耐破袋性)。此外，本案中所稱「防濕性」，係指比尼龍更不吸水，而屬與聚對苯二甲酸乙二酯同等防濕性之意。

【0014】另一方面，在所述技術中，由於延伸倍率低，無法獲得充分的強度，且對於未完全活用逐次雙軸延伸法之優點、或用來提高膜狀熔融物與旋轉冷卻鼓輪表面之密接性的實施對策尚無任何具體記載，因此，在提升製膜速度上有其界限，留有生產性方面之課題。

【0015】作為自T字模擠出並提高片狀物與冷卻輥表面之密接性的方法，在擠出噴嘴與旋轉冷卻鼓輪之間設置導線狀電極並外加高電壓，使未固化之片狀物面析出靜電，以使該薄片密接於冷卻體表面的同時予以急速冷卻的方法(靜電密接流延法)係屬有效。

【0016】為有效進行靜電密接流延法，亦即，需提高片狀物與鼓輪表面之靜電密接性，為此，重要的是如何使片狀物表面析出更多的電荷量。為增加電荷量，已付出很大的努力，有效的是將聚酯改質來降低其比電阻。

【0017】作為降低聚酯之比電阻的方法，有揭露例如藉由在製造聚對苯二甲酸乙二酯(PET)時，添加鎂化合物與磷化合物，使鎂原子與磷原子的原子數比成為特定範圍值來降低比電阻(例如參照專利文獻6)。根據前述文獻，亦揭露透過指定鎂化合物、鈉化合物及磷化合物的添

加時刻，來減少觸媒所衍生的雜質，而提高薄膜之品質。

【0018】另一方面，PBT比起PET由於熔融黏度較高，因此，對冷卻輥之密接性差，且，由於PBT之製造時所使用的金屬觸媒一般而言僅為少量的鈦化合物，故比電阻值高，基於薄膜生產性方面，用於提高靜電密接性的改質係不可或缺者。

【0019】專利文獻7中揭露一種含有鎂化合物、鉀化合物、具有特定結構之磷化合物，並藉由使各元素量為特定的量，而使熔融比電阻成為 $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下的食品包裝薄膜用聚酯組成物。據該技術，其微小雜質少，且具有良好的靜電施加性、保香性等。

【0020】然而，專利文獻7中，特別是對於熔融黏度高、對冷卻輥之密接性屬不佳的PBT尚無具體記載，此外，如上所述為使熔融比電阻降低至 $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 需要大量的金屬原子，因此，著色所致薄膜之外觀品質降低已成問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0021】

[專利文獻1]日本特開2012-77292號公報

[專利文獻2]日本特開平2-16029號公報

[專利文獻3]日本特開平5-200860號公報

[專利文獻4]日本特開2012-146636號公報

[專利文獻5]日本特開昭51-146572號公報

[專利文獻6]日本特開昭59-64628號公報

[專利文獻7]日本專利第4734973號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0022】本發明係以所述習知技術之課題為背景而完成者。即，本發明第一目的在於提供一種防濕性、抗針孔性、耐破袋性優良，特別是對於殺菌袋包裝或液體包裝可特佳地使用的雙軸延伸聚酯薄膜及其製造方法。

【0023】本發明第二目的在於獲得一種耐衝擊性(例如耐破袋性)、彎撓性(例如抗針孔性)、力學強度(例如耐衝擊強度)的平衡優良、適於尼龍薄膜或其他的柔軟薄膜之慣用用途的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)薄膜。又，第三目的在於提供一種縱為熔融黏度高之PBT，即使加快製膜速度亦無損薄膜之外觀品質的聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之製造方法。

[解決課題之手段]

【0024】本發明人等為達第一目的而致力進行研究的結果發現，使得自雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之動態黏彈性測定的 $\tan\delta$ 的峰值及 $\tan\delta$ 的峰頂溫度處於既定範圍，可改善耐衝擊強度、防濕性、抗針孔性及耐破袋性，終至完成本發明。

【0025】具體而言，作為將上述 $\tan\delta$ 的峰值及峰頂溫度調節於既定範圍之手段，可採用：在包含聚對苯二甲酸丁二酯之聚酯樹脂組成物的熔融時使用既定之靜態混合機將該組成物多層化的手段、將冷卻輥溫度設於既定

範圍的手段。藉此手段，可實現聚對苯二甲酸丁二酯結晶度的降低及結晶化尺寸的微小化，從而改善耐衝擊強度、防濕性、抗針孔性、耐破袋性。

【0026】另一方面，為達第二及第三目的，本發明人等發現：使得自雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之動態黏彈性測定的 $\tan\delta$ 的峰值及 $\tan\delta$ 的峰頂溫度處於既定範圍；及使薄膜的熔融比電阻處於既定範圍，可改善耐衝擊強度、防濕性、抗針孔性及耐破袋性。

【0027】具體而言，作為將薄膜的熔融比電阻調節於既定範圍之手段，可採用以既定比混合鹼土金屬化合物(鹼土金屬原子)與磷化合物(磷原子)的手段。藉此手段，可降低比電阻，即使加快製膜速度亦無損薄膜之外觀品質。

【0028】即，本發明為一種雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜，其特徵為包含含有60質量%以上之聚對苯二甲酸丁二酯的聚酯樹脂組成物、測定頻率10Hz下之動態黏彈性測定之 $\tan\delta$ 值的峰頂在MD方向、TD方向均處於60℃以上100℃以下之範圍，且 $\tan\delta$ 峰值在MD方向、TD方向均處於0.080以上0.15以下之範圍。

【0029】本發明亦為一種雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜，其係包含含有60質量%以上之聚對苯二甲酸丁二酯的聚酯樹脂組成物的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜，其特徵為薄膜的熔融比電阻值為 $0.10 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，測定頻率10Hz下之動態黏彈性測定之 $\tan\delta$ 值的峰頂在MD方向、TD方向均處於60℃以上

100℃以下之範圍，且 $\tan\delta$ 峰值在MD方向、TD方向均處於0.080以上0.15以下之範圍。

【0030】此時，較佳為，雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之厚度方向的折射率為1.490以上且小於1.540、平面配向係數為0.128以上且小於0.150。

【0031】此時，較佳為，雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之厚度方向的折射率為1.490以上且小於1.510、平面配向係數為0.130以上且小於0.150。

【0032】又，此時，較佳為，150℃之MD及TD方向的熱收縮率為7.2%以下。

【0033】又，較佳為，本發明之聚酯樹脂組成物含有聚對苯二甲酸丁二酯以外的聚酯樹脂而成。

【0034】此時，較佳為，薄膜的固有黏度為0.80dl/g以上且小於1.2dl/g。

【0035】此時，較佳為，雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜係含有鹼土金屬化合物與磷化合物，並以鹼土金屬原子(M2)與磷原子(P)的質量比(M2/P)為1.2以上5.0以下含於薄膜中。

【0036】此時，較佳為，雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之延伸方法為逐次雙軸延伸法。

【0037】此時，較佳為，雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜係藉由對將聚酯樹脂組成物多層化成60層以上後經流延的未延伸薄膜實施雙軸延伸而得。

【0038】此時，更佳為，雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之延伸方法為逐次雙軸延伸法。

[發明之效果]

【0039】根據本發明，可得一種防濕性、抗針孔性、耐破袋性優良，特別是對於殺菌袋包裝或液體包裝可特佳地使用的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜。

【0040】又，根據本發明，可得一種即使加快製膜速度亦無損薄膜之外觀品質、適於以往尼龍薄膜或其他的柔軟薄膜之慣用用途，且耐衝擊性或彎撓性、力學強度的平衡優良的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)薄膜。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0041】以下，就本發明加以詳細說明。

【0042】(雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜)

本發明所使用之聚酯樹脂組成物係以PBT為主要構成成分，PBT之含有率在100質量%之聚酯樹脂組成物中為60質量%以上，較佳為70質量%以上，特佳為75質量%以上，最佳為80質量%以上。小於60質量%時耐衝擊強度及抗針孔性下降，就薄膜特性而言不充分。

PBT之含有率在聚酯樹脂組成物100質量%中，較佳為100質量%以下，更佳為99.9質量%以下、99.5質量%以下，再佳為99質量%以下、或98質量%以下。

【0043】就作為聚酯樹脂組成物的主要構成成分使用的PBT而言，只要為使二羧酸成分與二醇成分反應而得者則不特別限定。作為二羧酸成分，例如對苯二甲酸較

佳為90莫耳%以上，更佳為95莫耳%以上，再佳為98莫耳%以上，最佳為100莫耳%。作為二醇成分，例如1,4-丁二醇較佳為90莫耳%以上，更佳為95莫耳%以上，再佳為97莫耳%以上。PBT最佳為不含在聚合時藉1,4-丁二醇之醚鍵所生成的副產物以外者。

【0044】就本發明所使用之聚酯樹脂組成物，若以調整雙軸延伸時之製膜性或所得薄膜之力學特性為目的，尚可含有PBT以外之聚酯樹脂(有別於PBT之聚酯樹脂)。

作為PBT以外之聚酯樹脂，除聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚萘二甲酸丁二酯(PBN)、聚對苯二甲酸丙二酯(PPT)等的聚酯樹脂外，還可列舉異苯二甲酸、鄰苯二甲酸、萘二羧酸、聯苯二羧酸、環己羧二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等二羧酸共聚合而成之PBT樹脂、乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、環己二醇、聚乙二醇、聚四亞甲二醇、聚碳酸酯二醇等二醇成分共聚合而成之PBT樹脂。此等可單獨或以2種以上使用。其中，可較佳使用聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚己二酸丁二酯-對苯二甲酸丁二酯共聚物。

【0045】就此等PBT以外之聚酯樹脂的添加量的上限而言，在100質量%之聚酯樹脂組成物中較佳為40質量%以下，更佳為30質量%以下，再佳為20質量%以下。PBT以外之聚酯樹脂的添加量大於40質量%時，會損及作為PBT之力學特性，除耐衝擊強度或耐破袋性不充分外，還會發生透明性降低等問題。

PBT以外之聚酯樹脂的添加量的下限，例如在100質量%之聚酯樹脂中為0質量%，為0.1質量%以上、0.5質量%以上、0.7質量%以上、1質量%以上、2質量%以上或3質量%以上均較佳。當使用複數種PBT以外之聚酯樹脂時(例如PET(A)與聚己二酸丁二酯-對苯二甲酸丁二酯共聚物(B))，(A)與(B)的質量比[(A)/(B)]較佳為5/1～1/5，更佳為4/1～1/4。

【0046】本發明中，雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜的熔融比電阻需為 $0.10 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，惟為此而使用的聚酯樹脂組成物需予調整為：依後述測定法之 265°C 之熔融比電阻值為 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，較佳為 $0.5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，更佳為 $0.25 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。如欲以僅使用 265°C 之熔融比電阻值大於 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 的聚酯系樹脂避免前述之異常放電的生產條件，來提高對冷卻鼓輪之密接性時，由於在熔融樹脂片與冷卻鼓輪之間以局部卡入空氣的狀態經冷卻，於薄片表面產生針狀缺陷而不佳。此外，為抑制針狀缺陷的產生，而有降低生產速度至排出之熔融樹脂可在冷卻鼓輪充分密接的程度之必要，導致生產費用增大。

【0047】雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜的熔融比電阻係為 $0.10 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上，較佳為 $0.11 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上，更佳為 $0.12 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。熔融比電阻值小於上述值時，所添加之金屬化合物的比例過多，而有著色之虞；或容易產生靜電，而有薄膜之處理性劣化之虞。

【0048】熔融比電阻值可依以下方式由薄膜測定。例

如，在溫度 265°C 下熔融的試料(薄膜)中插入一對電極板，並施加 120V 的電壓。測定此時之電流，基於下式算出熔融比電阻值 $S_i(\Omega \cdot \text{cm})$ ：

$$S_i = (A/I) \times (V/i_o)$$

(式中， A ：電極的面積(cm^2)； I ：電極間距離(cm)； V ：電壓(V)； i_o ：電流(A))。

【0049】在本發明中使用的聚酯樹脂組成物中，為將熔融比電阻值控制於上述範圍，只要使該樹脂(例如PET)中含有鹼土金屬化合物與磷化合物即可。作為含有方法，可對PBT混合含有鹼土金屬化合物與磷化合物的聚酯系樹脂作為上述之PBT以外的聚酯樹脂。鹼土金屬化合物中的鹼土金屬原子(M2)係具有降低樹脂之熔融比電阻值的作用。鹼土金屬化合物係通常作為從多元羧酸類與多元醇類生成酯類時的觸媒使用，藉著積極添加至作為觸媒的所需量以上，得以發揮熔融比電阻值之降低作用。具體而言，就鹼土金屬化合物的含量，茲推薦：以M2為基準較佳採用 20ppm (質量基準，下同)以上，更佳為 22ppm 以上，再佳為 24ppm 以上，再更佳為 50ppm 以上，特佳為 100ppm 以上。另一方面，就鹼土金屬化合物的含量，以M2為基準較佳採用 450ppm 以下，更佳為 400ppm 以下，再佳為 390ppm 以下；縱然使用高於此的量，單僅與該量相稱之效果亦不可得，反而，該化合物所引起之雜質的生成或著色等弊害增大。

【0050】作為較佳之鹼土金屬化合物的具體例，可列舉鹼土金屬之氫氧化物、脂肪族二羧酸鹽(乙酸鹽、丁酸

鹽等，較佳為乙酸鹽)、芳香族二羧酸鹽、與具酚性羥基之化合物之鹽(與酚之鹽等)等。又作為鹼土金屬，可列舉鎂、鈣、鋇、鋇等(較佳為鎂)。更具體而言，可列舉氫氧化鎂、乙酸鎂、乙酸鈣、乙酸鋇、乙酸鋇等，其中，較佳使用乙酸鎂。上述鹼土金屬化合物可單獨或以2種以上組合使用。近來，雖漸有鹼土金屬不包含鎂之定義，但在本發明中，仍意指向來包含鎂之定義的鹼土金屬。換言之，意指週期表IIa族元素。

【0051】磷化合物其自身不具降低薄膜之熔融比電阻值的作用，透過與鹼土金屬化合物、及後述之鹼金屬化合物組合，可有助於熔融比電阻值的降低。其理由尚不明確，茲認為可能是藉由含有磷化合物，可抑制雜質的生成，而增大電荷載體的量所致。就磷化合物的含量，茲推薦：以磷原子(P)為基準較佳採用10ppm(質量基準，下同)以上，更佳為11ppm以上，再佳為12ppm以上，再更佳為20ppm以上，特佳為50ppm以上。磷化合物的含量小於上述範圍時，熔融比電阻值的降低效果不充分，甚而，有雜質生成量增加之傾向。

【0052】另一方面，就磷化合物的含量，茲推薦：以P為基準較佳為600ppm以下，更佳為550ppm以下，再佳為500ppm以下，再更佳為400ppm以下，特佳為300ppm以下；縱然使用這些以上的量，單僅與該量相稱之效果亦不可得，熔融比電阻值的降低效果達飽和。

【0053】作為上述之磷化合物，可列舉磷酸類(磷酸、亞磷酸、次磷酸等)、及其酯(烷基酯、芳基酯等)、以及

烷基膦酸、芳基膦酸及彼等之酯(烷基酯、芳基酯等)。作為較佳之磷化合物，可列示磷酸、磷酸之脂肪族酯(磷酸之烷基酯等；例如磷酸單甲酯、磷酸單乙酯、磷酸單丁酯等磷酸單 C_{1-6} 烷基酯、磷酸二甲酯、磷酸二乙酯、磷酸二丁酯等磷酸二 C_{1-6} 烷基酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯等磷酸三 C_{1-6} 烷基酯等)、磷酸之芳香族酯(磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯等磷酸單、二、或三 C_{6-9} 芳基酯等)、亞磷酸之脂肪族酯(亞磷酸之烷基酯等；例如亞磷酸三甲酯、亞磷酸三丁酯等亞磷酸之單、二、或三 C_{1-6} 烷基酯等)、烷基膦酸(甲基膦酸、乙基膦酸等 C_{1-6} 烷基膦酸)、烷基膦酸烷基酯(甲基膦酸二甲酯、乙基膦酸二甲酯等 C_{1-6} 烷基膦酸之單或二 C_{1-6} 烷基酯等)、芳基膦酸烷基酯(苯基膦酸二甲酯、苯基膦酸二乙酯等 C_{6-9} 芳基膦酸之單或二 C_{1-6} 烷基酯等)、芳基膦酸芳基酯(苯基膦酸二苯酯等 C_{6-9} 芳基膦酸之單或二 C_{6-9} 芳基酯等)等。特佳之磷化合物中係含有磷酸、磷酸三烷基酯(磷酸三甲酯等)。此等磷化合物可單獨或以2種以上組合使用。

【0054】更且，鹼土金屬化合物與磷化合物，以鹼土金屬原子(M2)與磷原子(P)的質量比(M2/P)計較佳以1.2以上5.0以下含於薄膜中，更佳為1.3以上4.5以下，再佳為1.4以上4.0以下。M2/P值小於1.2時，熔融比電阻值的降低效果明顯減少。另一方面，M2/P值大於5.0時，比起熔融比電阻值的降低效果，反之促進雜質生成、或薄膜著色等弊害增加而不佳。

【0055】本發明中使用的靜電密接方法較佳為採使用

導線狀電極、或者帶狀電極之靜電荷提供方法者。針狀電極係從電極表面向擠出自T字模的熔融聚酯樹脂組成物，產生之電荷的指向性強，容易發生異常放電，難以控制於可防止由此所致之薄片破損、冷卻鼓輪刮痕產生的製造條件而不佳。

【0056】本發明中使用之導線狀電極的直徑 Φ 較佳為0.05～1.0mm，特佳為0.08～0.5mm。導線狀電極的直徑 Φ 小於0.05mm時，無法耐受為防止共振或機械振動所致之電極震動而施加於導線狀電極的張力，致導線斷裂而不佳。又，直徑 Φ 大於1.0mm時，為將靜電荷有效且均勻地外加至熔融樹脂片，則需過大的電壓電流，極易發生異常放電而不佳。

【0057】PBT及PBT以外之聚酯樹脂的熔融溫度的下限較佳為200℃，更佳為210℃，小於200℃時排出不穩定。上述樹脂熔融溫度的上限較佳為300℃，更佳為280℃，再佳為270℃，大於300℃時會發生樹脂之劣化。

【0058】前述聚酯樹脂還可視需求含有向來周知之添加劑，諸如潤滑劑、安定劑、著色劑、抗氧化劑、抗靜電劑、紫外線吸收劑等。

【0059】作為潤滑劑種類，除氧化矽、碳酸鈣、氧化鋁等無機系潤滑劑外亦較佳為有機系潤滑劑，更佳為氧化矽、碳酸鈣，特佳為碳酸鈣。採用此等可展現透明性及潤滑性。

【0060】潤滑劑濃度的下限較佳為100ppm，更佳為200ppm，再佳為300ppm，再更佳為400ppm，小於100ppm

時潤滑性降低；潤滑劑濃度的上限較佳為20000ppm，更佳為15000ppm，再佳為10000ppm，再更佳為5000ppm，大於20000ppm時則透明性降低。

【0061】作為在本發明中用以獲得所述薄膜的較佳方法之一例的第一點，可舉出在流延時使同一組成之原料(聚酯樹脂組成物)以多層化方式流延。

由於PBT其結晶速度較快，在流延時亦進行結晶化。此時，若非以多層而以單層流延時，因不存在可抑制結晶生長之類的障壁，此等結晶便生長成大尺寸之球晶。其結果，所得未延伸片之降伏應力變高，於雙軸延伸時不僅容易斷裂，且損及所得雙軸延伸薄膜之柔軟性，於是形成抗針孔性或耐破袋性不充分的薄膜。

另一方面，本發明人等發現，藉由將同一組成之原料(聚酯樹脂組成物)多層積層，可降低未延伸片之延伸應力，可實施穩定的雙軸延伸。

【0062】究其原因加以推測，茲認為當積層同一種樹脂時，亦會存在層之界面。以多層化流延時，由於聚合物彼此跨越此等層間之界面而交絡的情況較少，茲認為可降低解開聚合物彼此交絡所需的力，即，可降低延伸時之應力。又，對於所得延伸薄膜，由於跨越層間之聚合物的絡合亦較少，茲認為可得易於延伸且為柔軟之特性。

【0063】作為用於藉由多層化使球晶尺寸或延伸應力變小之具體方法，可用一般的多層化裝置(多層分層器、靜態混合機、多層多路歧管等)，並可採例如利用二台以

上之擠製機，將從不同流道送出的熱塑性樹脂利用分層器、靜態混合機、多路歧管等予以積層成多層之方法等。再者，如本發明所述，若以同一組成(聚酯樹脂組成物)進行多層化時，僅用一台擠製機，並對擠製機至模具的熔融線導入上述多層化裝置，亦可達本發明目的。

【0064】本發明中，基於經濟性觀點較佳使用靜態混合機。靜態混合機之葉片可為右葉片或左葉片任一種。葉片數例如為1以上50以下，較佳為2以上40以下，更佳為4以上30以下，再佳為6以上25以下。通常，通過靜態混合機的樹脂等每通過1片葉片則被一分為二，其分割數 N 係以 2^n (n 為葉片數)表示。例如葉片數為12時，分割數 N 即為 $2^{12}=2048$ 。

【0065】更且，本發明人等發現，如上述對將同一種樹脂(聚酯樹脂組成物)多層積層而流延之未延伸片實施雙軸延伸的薄膜，相較於未進行多層積層而流延並實施雙軸延伸的薄膜，動態黏彈性測定之 $\tan\delta$ 峰頂位移至較高溫側(60℃以上100℃以下)，且 $\tan\delta$ 峰值變大(0.080以上0.15以下)。

【0066】一般而言 $\tan\delta=E''$ (損失彈性模數)/ E' (儲存彈性模數)，定性上 E'' 係表示柔軟度、 E' 表示硬度，茲表示 E'' 愈高愈柔軟、 E' 愈高愈硬等性質。

【0067】動態黏彈性測定中 $\tan\delta$ 峰頂溫度之高溫位移及峰值增大係表示薄膜呈現柔軟且容易吸收衝擊之構造，茲認為亦因樹脂之結晶度的降低或結晶尺寸的微小化所致。

具體而言，藉由包含聚對苯二甲酸丁二酯之聚酯樹脂組成物之熔融狀態下的多層化，而促進薄膜中的聚對苯二甲酸丁二酯之結晶度的降低及結晶尺寸的微小化，因此分子運動所參與的區域部分增多致使E"值上升，而使 $\tan\delta$ 的峰值上升。

又，藉由包含聚對苯二甲酸丁二酯之聚酯樹脂組成物之熔融狀態下的多層化，可減少跨越薄膜中的層之聚合物分子間絡合所致之束縛而容易產生運動，使 $\tan\delta$ 之峰頂溫度上升。本發明中， $\tan\delta$ 的峰值及峰頂溫度兩者藉由滿足既定範圍，可提升柔軟性及耐衝擊性，抗針孔性、耐破袋性、耐衝擊強度獲改善。

藉此，本發明中所得之雙軸延伸薄膜可稱呈柔軟且耐衝擊性優良。

【0068】作為在本發明中用以獲得所述薄膜的較佳方法之一例的第二點，在流延時需減小未延伸片之結晶度。作為達此目的之具體方法，可舉出在低溫下對冷卻輥之流延。此外，為達未相接於冷卻輥的面之冷卻，亦可設置接觸輥來提高冷卻效率。

【0069】模具溫度的下限較佳為 200°C ，更佳為 210°C ，再佳為 220°C ，再更佳為 230°C ，特佳為 240°C ，若小於上述值時，排出不穩定使厚度不均勻；模具溫度的上限較佳為 320°C ，更佳為 315°C ，再佳為 310°C ，再更佳為 305°C ，特佳為 300°C ，大於上述值時，除厚度不均勻外，尚發生樹脂之劣化，且因模唇髒汙等致使外觀不良。

【0070】冷卻輥溫度的下限較佳為 -10°C ，更佳為 -5°C

，再佳為 0°C ，若小於上述值時結晶化抑制效果達飽和；冷卻輥溫度的上限較佳為 20°C ，更佳為 19°C ，再佳為 18°C ，大於上述值時則結晶度過高而不易延伸。又，若使冷卻輥之溫度處於上述範圍時，為防止凝結，係以事先降低冷卻輥附近環境之濕度為佳。

【0071】流延中，由於表面與高溫之樹脂接觸，冷卻輥表面之溫度上升。通常，冷卻輥係藉由使配管穿通其內部並流通冷卻水來達到冷卻，惟必需確保充分的冷卻水量、對配管之配置加以設計、進行養護以防泥狀沉積物(sludge)附著於配管等，來減少冷卻輥表面之寬度方向的溫度差。特別是在未採用多層化等方法而於低溫下冷卻時需注意。

此時，未延伸片之厚度較佳為 $15\sim 2500\mu\text{m}$ 之範圍。

【0072】上述中經熔融之聚酯樹脂組成物之多層構造之流延係以較佳為至少60層以上4000層以下，更佳為250層以上3500層以下，再佳為1000層以上3000層以下來進行。當層數較少時，非僅未延伸片之球晶尺寸變大、延伸性改善效果小，亦失去降低所得雙軸延伸薄膜之降伏應力的效果。又，未進行多層化時，有製膜性不佳之虞。

【0073】其次，就延伸方法加以敘明。延伸方法可為同時雙軸延伸或逐次雙軸延伸；為提高穿刺強度，則需事先提高平面配向係數，依此而言較佳為逐次雙軸延伸。延伸之順序不特別限定，惟基於適當調節薄膜之分子配向觀點，較佳為縱延伸、橫延伸之順序。

【0074】縱延伸方向(以下為MD)之延伸溫度的下限較佳為40℃，更佳為45℃。若小於40℃時，容易發生斷裂；MD延伸溫度的上限較佳為100℃，更佳為95℃。大於100℃時，未施予配向而導致力學特性下降。

【0075】MD延伸倍率的下限較佳為2.5倍，更佳為3.0倍，特佳為3.3倍。若未滿上述值時未施予配向而導致力學特性或厚度不均劣化；MD延伸倍率的上限較佳為5倍，更佳為4.5倍，特佳為4.0倍。大於上述值時則力學強度或厚度不均改善效果達飽和。

【0076】橫延伸方向(以下為TD)之延伸溫度的下限較佳為40℃，更佳為45℃，再佳為50℃，再更佳為55℃，若小於上述值時容易發生斷裂；TD延伸溫度的上限較佳為100℃，更佳為95℃，再佳為90℃，再更佳為85℃，若大於上述值時則未施予配向而導致力學特性下降。

【0077】TD延伸倍率的下限較佳為2.5倍，更佳為3.0倍，特佳為3.3倍。若小於上述值時未施予配向而導致力學特性或厚度不均劣化；TD延伸倍率的上限較佳為5倍，更佳為4.5倍，特佳為4.0倍。大於上述值時則力學強度或厚度不均改善效果達飽和。

【0078】TD熱固定溫度的下限較佳為150℃，更佳為160℃，再佳為170℃，若未滿上述值時熱收縮率變大，引起加工時之偏位或收縮；TD熱固定溫度的上限較佳為250℃，更佳為240℃，再佳為230℃，再更佳為220℃，大於上述值時則薄膜熔融，此外，縱未熔融亦發生脆化。

【0079】TD鬆弛率的下限較佳為0.5%，更佳為1.0%，再佳為1.5%，再更佳為2.0%，若未滿上述值時，於熱固定時容易發生斷裂；TD鬆弛率的上限較佳為10%，更佳為9.0%，再佳為8.0%，再更佳為7.0%，大於上述值時則產生鬆垂等而發生厚度不均。

【0080】本發明之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜中，薄膜厚度的下限較佳為 $3\mu\text{m}$ ，更佳為 $5\mu\text{m}$ ，再佳為 $8\mu\text{m}$ 。若小於 $3\mu\text{m}$ 時，作為薄膜之強度不足。

薄膜厚度的上限較佳為 $100\mu\text{m}$ ，更佳為 $75\mu\text{m}$ ，再佳為 $50\mu\text{m}$ 。大於 $100\mu\text{m}$ 時則過厚而不易實施本發明目的之加工。

【0081】對本發明之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜以測定頻率10Hz進行動態黏彈性測定時之 $\tan\delta$ 的峰頂溫度在MD方向、TD方向均處於 60°C 以上 100°C 以下之範圍，較佳為 65°C 以上 95°C 以下，更佳為 69°C 以上 90°C 以下，再佳為 70°C 以上 90°C 以下。

又，此時之 $\tan\delta$ 峰值在MD方向、TD方向均為0.080以上0.15以下，較佳為0.085以上0.14以下，更佳為0.090以上0.13以下，最佳為0.091以上0.12以下。

當動態黏彈性測定之 $\tan\delta$ 峰頂溫度小於 60°C 、 $\tan\delta$ 峰值小於0.080時，樹脂會發生劣化、流延時未經多層化而導致薄膜的固有黏度下降、或薄膜的柔軟性不足，致抗針孔性、耐破袋性降低。又 $\tan\delta$ 峰值大於0.15時，薄膜過度柔軟，而有耐衝擊性或耐破袋性惡化之虞。再者， $\tan\delta$ 的峰頂溫度大於 100°C 時，則薄膜過硬，而有抗針孔

性、耐破袋性降低之虞。

【0082】所述動態黏彈性測定可利用例如 TA Instruments Japan(股)製動態黏彈性測定裝置來測定。作為測定條件，可列舉測定長20mm、位移0.25%、測定頻率10Hz、升溫速度5℃/分鐘、長40mm×寬8mm之試樣。

【0083】本發明之薄膜之平面配向係數的下限較佳為0.128，更佳為0.129，再佳為0.130，再更佳為0.131，特佳為0.132。若小於上述值時穿刺強度、衝擊強度等下降。

本發明之薄膜之平面配向係數的上限較佳為0.150，更佳為0.149。大於0.150時除生產性下降外，尚可見彎撓性等下降。平面配向係數可根據MD倍率、熱固定溫度而設於一範圍內。又，作為延伸方法，比起同時雙軸延伸，逐次雙軸延伸，尤為朝MD方向延伸後朝TD方向延伸的逐次雙軸延伸係較佳。

【0084】本發明之薄膜之厚度方向的折射率的下限較佳為1.490，更佳為1.491，再佳為1.492，再更佳為1.494。若未滿上述值時由於配向過高，與密封片之間的積層強度不充分，以致耐破袋性降低。

【0085】本發明之薄膜之厚度方向的折射率的上限較佳為1.540，更佳為1.525，再佳為1.520，再更佳為1.510，特佳為1.505，最佳為1.502。若大於上述值時薄膜之分子配向不充分，致力學特性不足。

【0086】本發明之薄膜的固有黏度的下限較佳為0.80dl/g，更佳為0.85dl/g，再佳為0.9dl/g，特佳為0.95dl/g

，最佳為1.0dl/g。若小於上述值時穿刺強度、衝擊強度、耐破袋性等下降。

薄膜的固有黏度的上限較佳為1.2dl/g，更佳為1.19dl/g，再佳為1.18dl/g，再更佳為1.17dl/g。若大於上述值時則延伸時的應力過高，致製膜性惡化。

【0087】較佳為，本發明之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜在整個薄膜範圍為同一組成之樹脂。

又，可對本發明之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜積層其他素材之層，作為其方法，可在製作本發明之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜後予以貼合、或在製膜中予以貼合。

【0088】本發明之薄膜的耐衝擊強度(J/ μm)的下限較佳為0.050，更佳為0.055，再佳為0.058，特佳為0.060，最佳為0.067。若小於上述值時作為袋體使用時強度不足。

【0089】耐衝擊強度(J/ μm)的上限較佳為0.2，更佳為0.15，再佳為0.12，再更佳為0.10。大於上述值時改善效果達飽和。

【0090】本發明之薄膜之MD及TD方向之150℃的熱收縮率(%)的下限較佳為0%。若小於上述值時改善效果達飽和，此外亦發生力學上的脆化。

【0091】本發明之薄膜之MD及TD方向之150℃的熱收縮率(%)的上限較佳為7.2%，更佳為7.0%，再佳為6.5%，再更佳為5.0%，再更佳為4.5%，特佳為4.3%，最佳為4.2%。若大於上述值時則因印刷等加工時之尺寸變化，

而發生間距偏移等。

【0092】本發明之薄膜透過進一步具有下述薄膜特性，對於包裝材料，尤為要求防濕性及抗針孔性、耐破袋性的殺菌袋包裝或液體包裝可較佳地使用。

【0093】(雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之製造方法)

本發明亦可為一種聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之製造方法，其係包含例如調製聚酯樹脂組成物的步驟；將聚酯樹脂組成物熔融的步驟；將熔融之聚酯樹脂組成物予以多層化的步驟；流延熔融且經多層化之聚酯樹脂組成物的步驟；使之與冷卻輥接觸而得未延伸薄膜的步驟；對未延伸薄膜實施縱延伸接著實施橫延伸的步驟；實施熱固定處理的步驟；及實施緩和處理的步驟。

【0094】特別是，本發明係包含一種雙軸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之製造方法，其特徵為前述雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜係藉由對將前述聚酯樹脂組成物多層化成60層以上後經流延的未延伸薄膜實施雙軸延伸而得。該方法可使聚對苯二甲酸丁二酯之結晶度及結晶尺寸的降低。在上述方法中，前述雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之延伸方法可為逐次雙軸延伸法。該延伸方法中，可適當調整配向。

【0095】具體而言，作為將聚酯樹脂組成物多層化成60層以上之手段，可採使用多層分層器、靜態混合機、多層多路歧管等的手段。其中，基於經濟性觀點，靜態混合機為較佳。更者，靜態混合機只要使用具有例如1

以上 50 以下，較佳為 2 以上 40 以下，更佳為 4 以上 30 以下，再佳為 6 以上 25 以下之葉片數者即可。層數較佳為 60 層以上 4000 層以下，更佳為 100 層以上 3000 層以下，再佳為 200 層以上 2500 層以下。

【0096】其次，流延經多層化之聚酯樹脂組成物，例如使用 T 字模以較佳為 240°C 以上 310°C 以下，更佳為 250°C 以上 300°C 以下的溫度進行流延。此時，較佳使用冷卻輥進行靜電密接法，使聚對苯二甲酸丁二酯的結晶度及結晶尺寸降低而得未延伸片。

【0097】接著進行逐次雙軸延伸，對於雙軸延伸，重要的是朝縱、橫、兩方向以較佳為 2.5 倍以上，更佳為 3.0 倍以上的延伸倍率來進行。此外，本發明所定義的「延伸倍率」，係指薄膜實際經延伸之實際延伸倍率。該延伸倍率可藉由對未延伸薄膜記入各延伸步驟前後之每單位面積的質量變化率、格子狀之倍率標記來掌握。縱向或橫向任一者之延伸倍率皆小於 2.5 倍時，平面配向係數過低，而無法獲得雙軸延伸薄膜原本的機械強度；又薄膜的厚度均勻性顯著惡化。本發明之較佳延伸倍率的下限為 2.5 倍，更佳之下限為 3.0 倍，再佳之下限為 3.3 倍。又延伸倍率之較佳之上限為 5 倍，更佳之上限為 4.5 倍，特佳之上限為 4.0 倍。延伸倍率大於 5 倍時，平面配向係數變高。

【0098】將聚對苯二甲酸丁二酯、或其共聚物作為薄膜原料使用時，其較佳延伸溫度為 40°C 以上 100°C 以下。延伸溫度(最高溫度)大於 100°C 時，不易將薄膜的平面配

向係數控制於0.128以上或0.130以上，無法獲得雙軸配向聚丁烯薄膜特有之物理特性。更且，薄膜之厚度精確度等的均勻性亦降低。另一方面，延伸溫度(最高溫度)小於40℃時，則不易將薄膜的平面配向係數均勻控制在小於0.150。此外，更佳之延伸溫度為45℃以上95℃以下，再佳之延伸溫度為50℃以上90℃以下。

【0099】又，薄膜的熱固定溫度較佳為150℃以上250℃以下之範圍，熱處理時間較佳為1秒以上100秒以下之範圍。更佳為160℃以上240℃以下之處理。以高於250℃的溫度實施熱處理時，配向主軸的扭曲變大，熱加工時所產生的扭轉或彎撓、平面性的扭曲變大；熱固定溫度小於150℃時，則熱處理不充分，其結果致使熱穩定性劣化。又，亦可與熱處理同時或於熱處理後實施縱向及/或橫向之緩和處理。

【0100】鬆弛率較佳為0.5%以上10%以下，更佳為1.0%以上9%以下，再佳為1.5%以上8%以下，再更佳為2.0%以上8%以下，特佳為2.0%以上7%以下。若小於上述值時於熱固定時容易發生斷裂；大於上述值時則發生彎撓等，而產生厚度不均。

【0101】本案係基於在2013年11月13日申請之日本專利申請第2013-235370號及在2013年11月13日申請之日本專利申請第2013-235371號，主張其優先權之利益。引用於2013年11月13日申請之日本專利申請第2013-235370號及於2013年11月13日申請之日本專利申請第2013-235371號的說明書的全部內容以供本案參考。

[實施例]

【0102】以下，根據實施例進一步對本發明加以詳細說明，惟本發明不受以下實例所限定，當然得於可符合前/後述之意旨的範圍內適當加以變更而實施，彼等均包含於本發明之技術範圍內。此外，薄膜之評定係依以下測定法進行。

【0103】[製膜性]

依以下基準評定雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之製膜性。若為○或△，則判定為「生產性佳」。

○：可無斷裂地製膜，得以連續生產。

△：製膜性些許不穩定，略發生斷裂，惟達可連續生產之水準。

×：頻繁發生斷裂，不易連續生產。

【0104】[最大CA速度]

將實施例、比較例中所示樹脂組成物自T字模中擠出後流延於冷卻輥上。階段性地變更流延時之冷卻輥的速度，並對所得未延伸片，使用西田工業股份有限公司製偏光板，以目視觀察未延伸片表面所產生的針狀缺陷，以未產生針狀缺陷的最大流延速度作為最大CA速度。

【0105】[熔融比電阻值]

在溫度265℃下熔融的試料(小片或薄膜)中插入一對電極板，並施加120V的電壓。測定此時之電流，基於下式算出熔融比電阻值 $S_i(\Omega \cdot \text{cm})$ ：

$$S_i = (A/I) \times (V/i_o)$$

於此，A：電極的面積(cm^2)、I：電極間距離(cm)、

V：電壓(V)、 i_o ：電流(A)。

【0106】[薄膜的固有黏度]

將試料於130℃真空乾燥一晝夜後，予以粉碎或切斷，精秤其80mg，再以80℃、30分鐘予以加熱溶解於酚/四氯乙烷=60/40(體積比)的混合溶液。以同一混合溶液調成20ml後，於30℃進行測定。

【0107】[薄膜厚度]

以基於JIS-Z-1702之方法進行測定。

【0108】[動態黏彈性試驗]

茲利用TA Instruments Japan(股)製動態黏彈性測定裝置來測定，係以測定長20mm、位移0.25%、測定頻率10Hz、升溫速度5℃/分鐘來測定。試樣係經切成長40mm×寬8mm，而作成測定試樣。又， $\tan\delta$ 的算出係依下式進行。

$\tan\delta = \text{複彈性模數之虛數部} / \text{複彈性模數之實數部}$
 $(=E''(\text{損失彈性模數})/E'(\text{儲存彈性模數}))$

【0109】[厚度方向之折射率]

薄膜之折射率係依據JIS K7142(2008)A法，接觸液使用1-溴萘，以亞貝折射計來測定。

【0110】[平面配向係數]

由薄膜卷試樣，於寬度方向採樣10點。針對該試樣，根據JIS K 7142-1996 5.1(A法)，以鈉D線為光源，利用亞貝折射計測定薄膜長度方向之折射率(n_x)、寬度方向之折射率(n_y)、厚度方向之折射率(n_z)，依下式計算平面配向係數(ΔP)。此外，以所得平面配向係數之平均值作

為平面配向係數。

$$\Delta P = \{(n_x + n_y)/2\} - n_z$$

【0111】[耐衝擊強度]

利用東洋精機製作所股份有限公司製的衝擊試驗機，測定23℃環境下薄膜抵抗衝擊之強度。衝擊球面係使用直徑1/2吋者；單位為J/μm。

【0112】[熱收縮率]

就聚酯薄膜之熱收縮率，除設試驗溫度150℃、加熱時間15分鐘以外，係以JIS-C-2318記載之尺寸變化試驗法測定。

【0113】[抗針孔性]

將本案發明之薄膜與LLDPE密封片(東洋紡製L4102；厚度40μm)進行乾燥積層後裁切成20.3cm(8吋)×27.9cm(11吋)之大小，並將該裁切後之長方形測試薄膜，在溫度23℃、相對濕度50%之條件下放置24小時以上加以調濕。其後，將該長方形測試薄膜捲成長20.32cm(8吋)之圓筒狀。接著，將該圓筒狀薄膜之一端固定於Gelbo-Flex Tester(理學工業公司製NO.901型)(依據MIL-B-131C之規格)之圓盤狀固定頭的外周，並將圓筒狀薄膜之另一端固定於與固定頭相隔17.8cm(7吋)而相向的試驗機之圓盤狀可動頭的外周。隨後，將可動頭朝固定頭的方向，在沿著平行地相向的兩頭之軸前進7.6cm(3.5吋)的期間予以旋轉440°，接著在未旋轉下使其直線前進6.4cm(2.5吋)後，逆向實施此等動作使可動頭返回最初位置，依此為1循環之彎撓試驗；以每分鐘40循環

之速度連續予以重複達2000循環。實施係於5℃進行。其後，量測經測試之薄膜之固定於固定頭及可動頭的外周之部分以外的17.8cm(7吋)×27.9cm(11吋)內之部分所生成的針孔數(即量測每497cm²(77平方吋)之針孔數)。此外，本案中，針孔數若為9個以下，則抗針孔性可視為「良好」。

【0114】[耐破袋性]

將本案發明之薄膜與LLDPE密封片(東洋紡製L4102；厚度40μm)進行乾燥積層後裁切成15cm見方大小，以密封片為內側的方式重疊2片，對其三方向以160℃之密封溫度、密封寬度1.0cm進行熱密封，由此得到內尺寸13cm的三方向密封袋。

對所得三方向密封袋填充250mL水後，藉由熱密封封口，製成填充有水的四方向密封袋。

使所得四方向密封袋在室溫5℃、濕度35%R.H.的環境下，自高度100cm的位置起落下至混凝土板上，計算產生破損或針孔前的落下次數。此外，本案中，落下次數若達50次以上，則耐破袋性可視為「良好」。

【0115】[實施例1]

利用單軸擠製機，添加包含作為聚酯樹脂組成物之PBT(三菱Engineering-Plastics製NOVADURAN 5020；熔點220℃)及作為潤滑劑之碳酸鈣的母料，以潤滑劑濃度2000ppm摻混後再於295℃使其熔融之後，將熔融線導入至12葉片之靜態混合機。藉此進行PBT熔融體之分割/積層，得到包含同一原料的多層熔融體。由295℃之T-字模

流延，並藉由靜電密著法使其密接於15℃之冷卻輥而得到未延伸片。接著，於60℃朝縱向實施輥延伸達3.3倍，接著通過拉幅機，於70℃朝橫向延伸達3.8倍，再於185℃實施3秒拉伸熱處理並以1秒實施5.0%之緩和處理後，切除兩端部而得到厚度12 μ m之PBT薄膜。將所得薄膜之製膜條件、物性及評定結果示於表1。且，實施例1之薄膜顯示出與PET同程度之防濕性。

【0116】[實施例2～5]

除將實施例1中的原料組成、製膜條件變更爲表1所記載者以外係與實施例1同樣地進行。將所得薄膜之製膜條件、物性及評定結果示於表1。且，實施例2～5之薄膜顯示出與PET同程度之防濕性。

(ecoflex：BASF公司製；聚己二酸丁二酯-對苯二甲酸丁二酯共聚物)

【0117】[表 1]

項目		單位	實施例				
			1	2	3	4	5
聚酯樹脂 組成物	PBT	-	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT
		質量%	100	100	100	100	70
	PBT以外之聚酯樹脂	-	-	-	-	-	ecoflex
		質量%	-	-	-	-	30
	潤滑劑	-	碳酸鈣 2000ppm	碳酸鈣 2000ppm	碳酸鈣 2000ppm	碳酸鈣 2000ppm	碳酸鈣 2000ppm
製膜條件	擠製溫度	濃度 ℃	295	260	265	265	265
	聚酯樹脂組成物之熔融狀態下之 多層化的有無	-	有	有	有	有	有
	靜態混合機之葉片數	個	12	12	12	12	12
	層數(理論值)	個	2048	2048	2048	2048	2048
	冷卻輾溫度	℃	15	15	15	15	15
	延伸順序	-	MD-TD	MD-TD	MD-TD	MD-TD	MD-TD
	MD延伸溫度	℃	60	60	60	60	60
	MD延伸倍率	倍	3.3	3.3	3.7	3.7	3.7
	TD延伸溫度	℃	70	70	70	70	70
	TD延伸倍率	倍	3.8	3.8	4.0	4.0	4.0
	熱固定溫度	℃	185	200	190	220	220
	鬆弛率	%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	製膜性	-	○	○	○	○	○
	薄膜厚度	μm	12	20	12	12	12
	薄膜之固有黏度	dl/g	0.85	1.13	1.01	1.02	0.97
物性	動態黏彈性測定	tanδ峰頂溫度	82	79	73	72	76
		tanδ峰值	81	79	70	70	74
	厚度方向之折射率	MD	0.135	0.129	0.100	0.090	0.120
		TD	0.130	0.128	0.098	0.088	0.114
	平面配向係數	-	1.530	1.520	1.490	1.502	1.492
	耐衝擊強度	-	0.128	0.129	0.148	0.132	0.142
	150℃MD熱收縮率	J/μm	0.052	0.058	0.090	0.080	0.075
	150℃TD熱收縮率	%	4.10	4.05	6.20	0.11	2.30
	抗針孔性	%	4.20	4.12	7.10	0.95	2.27
	耐破袋性	個 次	2 52	0 62	1 62	9 193	1 120

【0118】[比較例 1～5]

使用單軸擠製機，依表2記載之條件得到薄膜。將所得薄膜之製膜條件、物性及評定結果示於表2。

【0119】[比較例 6]

使用市售的關西化學工業公司製PBT薄膜作為代表性充氣雙軸延伸PBT薄膜，依表2記載之條件得到薄膜。將所得薄膜之製膜條件、物性及評定結果示於表2。

【0120】[比較例 7]

除使用東洋紡製酯薄膜E5100-12 μ m作為聚酯樹脂(PET樹脂)以外係與實施例1同樣地進行。將所得薄膜之物性及評定結果示於表2。

【0121】[表 2]

項目		單位	比較例						
			1	2	3	4	5	6	7
聚脂樹脂 組成物	PBT	-	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT	PET 東洋紡製 E5100
		質量%	100	100	100	40	40	100	
	PBT以外之聚脂樹脂	-		-		ecoflex	PET	-	
		質量%		-		60	60	-	
	潤滑劑	-	碳酸鈣	碳酸鈣	碳酸鈣	碳酸鈣	碳酸鈣	碳酸鈣	-
製膜條件	擠製溫度	濃度	2000ppm	2000ppm	2000ppm	2000ppm	2000ppm	2000ppm	-
	聚脂樹脂組成物之熔融狀態下之多層化的有無	℃	270	305	250	265	265		
	靜態混合機之葉片數	-	無	有	無	有	有		
	層數(理論值)	個	-	12	-	12	12		
	冷卻輥溫度	個		2048		2048	2048		
	延伸順序	℃	15	20	30	15	15		
	MD延伸溫度	-	MD-TD	MD-TD	TD-MD	MD-TD	MD-TD		
	MD延伸倍率	℃	60	60	90	60	60		
	TD延伸溫度	倍	3.5	3.7	4.5	3.7	3.7		
	TD延伸倍率	℃	70	70	60	70	70		
	熱固定溫度	倍	4.0	4.0	2.4	4.0	4.0		
	鬆弛率	℃	200	185	200	200	200		
	製膜性	%	5.0	5.0	-	5.0	5.0		
	薄膜厚度	-	×	○	△	○	○		
	薄膜之固有黏度	μm		12	12	12	12	15	12
物性	動態黏彈性測定	tanδ峰頂溫度		0.75	0.83	0.82	0.73	-	0.58
		MD		65	58	55	85	58	118
		TD		63	57	52	86	58	117
		tanδ峰值		0.080	0.060	0.110	0.080	0.070	0.140
	厚度方向之折射率	MD		0.076	0.058	0.110	0.078	0.071	0.138
		TD		1.491	1.549	1.492	1.490	-	1.494
		平面配向係數		0.141	0.120	0.132	0.142	-	0.160
		耐衝擊強度		0.042	0.027	0.045	0.041	0.031	0.042
	150℃MD熱收縮率	J/μm		2.50	4.20	3.20	3.10	0.70	1.40
	150℃TD熱收縮率	%		1.50	4.60	3.31	3.22	-0.60	0.20
	抗針孔性	%		11	8	1	25	1	30
	耐破袋性	個		5	2	12	2	8	1
		次							

【0122】[實施例 6]

(靜電密接性提升之聚酯樹脂的調製)

在將酯化反應罐升溫達到 200℃ 的時刻，裝入包含對苯二甲酸[86.4質量份]及乙二醇[64.4質量份]的漿液，一面攪拌一面添加作為觸媒的三氧化錫[0.025質量份]及三乙胺[0.16質量份]。其次進行加熱升溫，以計示壓力 0.34MPa、240℃ 的條件進行加壓酯化反應。爾後，使酯化反應罐內回至常壓，添加乙酸鎂四水鹽[0.34質量份]，接著添加磷酸三甲酯[0.042質量份]。進而，以 15 分鐘升溫至 260℃ 後，添加磷酸三甲酯[0.036質量份]，接著添加乙酸鈉[0.0036質量份]。將所得酯化反應生成物移送至聚縮合反應罐，於減壓下自 260℃ 向 280℃ 緩緩升溫後，於 285℃ 進行聚縮合反應。聚縮合反應結束後，以孔徑 5 μ m(初始過濾效率 95%)之不鏽鋼燒結體製濾器進行過濾處理，將所得聚縮合反應生成物丸粒化，而得到鹼土金屬原子(M2)與磷原子(P)的質量比(M2/P)為 2.24 的 PET 樹脂(Mg/P=385ppm/172ppm)。以其為 PET1。

【0123】(薄膜的製作)

利用單軸擠製機，摻混 99 質量 % 之作為聚酯樹脂組成物之 PBT(三菱 Engineering-Plastics 製 NOVADURAN 5020；熔點 220℃)、1 質量 % 之 PET1 後再於 295℃ 使其熔融之後，將熔融線導入至 12 葉片之靜態混合機。藉此進行 PBT 熔融體之分割/積層，得到包含同一原料的多層熔融體。由 265℃ 之 T-字模流延，並藉由靜電密著法使其緊密附著於 15℃ 之冷卻輥而得到未延伸片。接著，於 60℃

朝縱向實施輥延伸達3.3倍，接著通過拉幅機，於70℃朝橫向延伸達3.8倍，再於185℃實施3秒拉伸熱處理並以1秒實施5.0%之緩和處理後，切除兩端部而得到厚度12 μ m之PBT薄膜。將所得薄膜之製膜條件、物性及評定結果示於表3。

【0124】[實施例7～9]

除將實施例6中的原料組成、製膜條件變更爲表3所記載之雙軸延伸薄膜以外係與實施例6同樣地進行。將所得薄膜之製膜條件、物性及評定結果示於表3。

(ecoflex：BASF公司製；聚己二酸丁二酯-對苯二甲酸丁二酯共聚物)

【0125】[表 3]

項目		單位	實施例				
聚酯樹脂組成物	PBT	-	6	7	8	9	
		質量%	PBT	PBT	PBT	PBT	
			99	90	90	60	
	PBT以外之聚酯樹脂	-	-	-	-	ecoflex	
		質量%	-	-	-	30	
製膜條件	PBT以外之聚酯樹脂	-	PET1	PET1	PET1	PET1	
		質量%	1	10	10	10	
	M2/P質量比	-	2.24	2.24	2.24	2.24	
	擠製溫度	℃	265	265	265	265	
	熔融聚酯樹脂組成物之多層化的有無	-	有	有	有	有	
	靜態混合機之葉片數	個	12	12	12	12	
	層數(理論值)	個	2048	2048	2048	2048	
	冷卻輥溫度	℃	15	15	15	15	
	MD延伸溫度	℃	60	60	60	60	
	MD延伸倍率	倍	3.7	3.7	3.9	3.7	
	TD延伸溫度	℃	70	70	70	70	
	TD延伸倍率	倍	3.8	4.0	3.9	4.0	
	熱固定溫度	℃	185	220	220	220	
	鬆弛率	%	5.0	5.0	5.0	5.0	
	製膜性	-	○	○	○	○	
物性	薄膜厚度	μm	12	12	25	12	
	薄膜之熔融比電阻	×10 ³ Ω・cm	0.80	0.175	0.175	0.16	
	動態黏彈性測定	tanδ峰頂溫度	MD	73	73	70	76
			TD	69.8	70	70.2	74
		tanδ峰值	MD	0.100	0.100	0.091	0.120
			TD	0.095	0.098	0.092	0.114
	厚度方向之折射率	-	1.492	1.502	1.500	1.492	
	平面配向係數	-	0.148	0.132	0.134	0.142	
	最大CA速度	m/分鐘	29.6	45.7	45.7	46.9	
	製膜速度	m/分鐘	110	169	178	174	
	耐衝擊強度	J/μm	0.081	0.080	0.079	0.075	
	150℃MD熱收縮率	%	4.10	0.11	0.14	2.30	
	150℃TD熱收縮率	%	4.20	0.95	0.88	2.27	
	抗針孔性	個	2	8	9	1	
	耐破袋性	次	52	193	219	120	

【0126】[比較例 8～11]

(聚對苯二甲酸乙二酯樹脂的調製)

在將酯化反應罐升溫達到 200℃ 的時刻，裝入包含對苯二甲酸[86.4質量份]及乙二醇[64.4質量份]的漿液，一面攪拌一面添加作為觸媒的三氧化錫[0.025質量份]及三乙胺[0.16質量份]。其次進行加熱升溫，以計示壓力 0.34MPa、240℃ 的條件進行加壓酯化反應。將所得酯化反應生成物移送至聚縮合反應罐，於減壓下自 260℃ 向 280℃ 緩緩升溫後，於 285℃ 進行聚縮合反應。聚縮合反應結束後，以孔徑 5 μ m(初始過濾效率 95%)之不鏽鋼燒結體製濾器進行過濾處理，將所得聚縮合反應生成物丸粒化，樹脂的固有黏度製成 0.62dl/g。以其為 PET2。

【0127】(薄膜的製作)

使用單軸擠製機，依表 4 記載之條件得到薄膜。將所得薄膜之製膜條件、物性及評定結果示於表 4。

【0128】[比較例 12]

使用東洋紡製酯薄膜 E5100-12 μ m，依表 4 記載之條件得到薄膜。將所得薄膜之物性及評定結果示於表 4。

【0129】[表 4]

項目		單位	比較例				
			8	9	10	11	12
聚酯樹脂組成物	PBT	-	PBT	PBT	PBT	PBT	PET 東洋紡製 E5100
	質量%	100	100	50	40		
	質量%	-	-	ecoflex 50	PET2 60		
	質量%	-	-	-	-		
	質量%	-	-	-	-		
製膜條件	M2/P質量比	-	-	-	-	-	
	擠製溫度	265	265	265	265	265	
	熔融聚酯樹脂組成物之多層化的有無	無	有	有	有	有	
	靜態混合機之葉片數	-	12	12	12	12	
	層數(理論值)	-	2048	2048	2048	2048	
	冷卻輥溫度	15	15	15	15	15	
	MD延伸溫度	60	60	60	60	60	
	MD延伸倍率	3.5	3.7	3.7	3.7	3.7	
	TD延伸溫度	70	70	70	70	70	
	TD延伸倍率	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	熱固定溫度	200	220	200	200	200	
	鬆弛率	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	製膜性	×	○	○	○	○	
	薄膜厚度	μm	12	12	12	12	
	物性	薄膜之熔融比電阻	×10 ⁸ Ω・cm	2.20	0.49	0.34	
動態黏彈性測定		tanδ峰頂溫度	MD	65	55	85	118
			TD	63	52	86	117
		tanδ峰值	MD	0.080	0.099	0.080	0.140
			TD	0.076	0.100	0.078	0.138
厚度方向之折射率		平面配向係數	1.502	1.492	1.490	1.494	
			0.132	0.132	0.142	0.160	
		最大CA速度	22	34	37.8	-	
			製膜速度	m/分鐘	81	126	140
耐衝擊強度		150℃MD熱收縮率	0.080	0.045	0.041	0.042	
			0.11	3.20	3.10	1.40	
		150℃TD熱收縮率	0.95	3.31	3.22	0.20	
			抗針孔性	個	9	1	25
耐破袋性		次	193	12	2	1	



【0130】根據實施例6～9，藉由使薄膜熔融比電阻值成為 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，可得一種即使加快製膜速度亦無針狀缺陷的產生，且具有良好外觀品質的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜。

又，此等薄膜其耐衝擊強度、抗針孔性、耐破袋性優異。

【0131】另一方面，如比較例9，薄膜的熔融比電阻值大於 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 時，流延時的速度縱為低速仍產生針狀缺陷，因此，欲加快製膜速度時無法成為具有優良外觀品質的薄膜。

[產業上之可利用性]

【0132】根據本發明，可製作一種以往不易獲得且PBT的生產性或厚度精確度優良之採用逐次雙軸延伸的PBT雙軸延伸薄膜。又，所得薄膜其防濕性、抗針孔性、耐破袋性優良，特別是可獲得對於殺菌袋包裝或液體包裝可特佳地使用的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜，可望對產業界貢獻良多。

【0133】又，根據本發明，可得一種即使加快製膜速度亦無損薄膜的外觀品質、適於以往尼龍薄膜或其他的柔軟薄膜慣用之轉換薄膜、食品包裝用薄膜、引伸成形用薄膜等用途，且耐衝擊性及彎撓性、力學強度的平衡優良，甚而比起尼龍薄膜，其耐水性更為優良的雙軸延伸聚酯薄膜，可望對產業界貢獻良多。

【符號說明】

無。

發明摘要

※ 申請案號：103117246

※ 申請日：103/05/16

※IPC 分類：C08L 67/02 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

雙軸延伸聚酯薄膜及其製造方法

【中文】

本發明係有關一種雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜，其特徵為例如包含含有60質量%以上之聚對苯二甲酸丁二酯的聚酯樹脂組成物、測定頻率10Hz下之動態黏彈性測定之 $\tan\delta$ 值的峰頂在MD方向、TD方向均處於60℃以上100℃以下之範圍，且 $\tan\delta$ 峰值在MD方向、TD方向均處於0.080~0.15之範圍。本發明之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜對於轉換薄膜、殺菌袋包裝或液體包裝等的食品包裝用薄膜、引伸成形用薄膜等可特佳地使用。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1.一種雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜，其特徵為包含將由含有60質量%以上之聚對苯二甲酸丁二酯的聚酯樹脂組成物構成之層多層化成60層以上而成的薄膜，測定頻率10Hz下之動態黏彈性測定之 $\tan\delta$ 值的峰頂在MD方向、TD方向均處於60℃以上100℃以下之範圍，且 $\tan\delta$ 峰值在MD方向、TD方向均處於0.080以上0.15以下之範圍。

2.如請求項1之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜，其中該雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之(1)記載的熔融比電阻值為 $0.10 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，

(1)在溫度265℃之熔融的薄膜中插入一對電極板，並施加120V的電壓，測定此時之電流，基於下式算出熔融比電阻值 $S_i(\Omega \cdot \text{cm})$ ，

$$S_i = (A/I) \times (V/i_o)$$

式中，A：電極的面積(cm^2)；I：電極間距離(cm)；V：電壓(V)； i_o ：電流(A)。

3.如請求項1之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜，其中該雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之(2)記載的厚度方向的折射率為1.490以上且小於1.540、平面配向係數為0.128以上且小於0.150；

(2)以鈉D線為光源，利用亞貝折射計測定薄膜長度方向之折射率(n_x)、寬度方向之折射率(n_y)、厚度方向之折射率(n_z)，依下式計算平面配向係數(ΔP)，

$$\Delta P = \{(n_x + n_y)/2\} - n_z。$$

2018 年 2 月 26 日修正本

- 4.如請求項3之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜，其中該雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之該厚度方向的折射率為1.490以上且小於1.510、該平面配向係數為0.130以上且小於0.150。
- 5.如請求項1之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜，其中該雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜在150℃加熱15分鐘後之MD及TD方向的熱收縮率為7.2%以下。
- 6.如請求項1之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜，其中該聚酯樹脂組成物係含有聚對苯二甲酸丁二酯以外的聚酯樹脂而成。
- 7.如請求項1之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜，其中該雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜的固有黏度為0.80dl/g以上且小於1.2dl/g。
- 8.如請求項1之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜，其中該雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜係含有鹼土金屬化合物與磷化合物，並以鹼土金屬原子(M2)與磷原子(P)的質量比(M2/P)為1.2以上5.0以下含於薄膜中。
- 9.如請求項1至8中任一項之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜，其中該雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之延伸方法為逐次雙軸延伸法。
- 10.一種如請求項1至9中任一項之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之製造方法，其特徵係在將含有60質量%以上該聚對苯二甲酸丁二酯之聚酯樹脂組成物多層化成60層以上後進行流延得到未延伸片後，對未延伸薄片實施雙軸延伸。

2018 年 2 月 26 日修正本

- 11.如請求項10之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之製造方法，其中該雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯薄膜之雙軸延伸方法為逐次雙軸延伸法。