

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 11 月 26 日(26.11.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/178390 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) B32B 27/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064366
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 19 日(19.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-105703 2014 年 5 月 21 日(21.05.2014) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社(TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 後藤 考道(GOTO, Takamichi); 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP). 中谷 伊志(NAKAYA, Tadashi); 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP). 池畠 良知(IKEHATA, Yoshitomo); 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP). 山田 浩司(YAMADA, Kouji); 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP). 船城 健一(FUNAKI, Kenichi); 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島 2 丁目 1 番 16 号 フジタ東洋紡ビル 9 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BIAXIALLY STRETCHED POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE FILM, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND GAS BARRIER LAMINATE FILM

(54) 発明の名称: 二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムおよびその製造方法、並びにガスバリア性積層フィルム

(57) Abstract: Provided are: a biaxially stretched polybutylene terephthalate film, which has excellent thickness precision and pin-hole resistance simultaneously with bag rupture resistance and which can impart excellent barrier properties when a gas barrier layer is provided; and a manufacturing method therefor. The present invention is a biaxially stretched polybutylene terephthalate film comprising at least 90 mass% of polybutylene terephthalate, the biaxially stretched polybutylene terephthalate film being characterized in that for at least one surface, the center average roughness of a 500 nm square surface that does not comprise protrusions arising from inert particles is 1.0 nm or less.

(57) 要約: 優れた厚み精度と耐ピンホール性、耐破袋性と両立し、且つ、ガスバリア層を設けた際に優れたバリア性を付与することができる二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム及びその製造方法を提供する。ポリブチレンテレフタレートを含む二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムであって、少なくとも片面の不活性粒子に起因する突起を含まない500nm四方の面中心平均粗さが1.0nm以下であることを特徴とする、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム。



WO 2015/178390 A1

明 細 書

発明の名称：

二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムおよびその製造方法、並びにガスバリア性積層フィルム

技術分野

[0001] 防湿性と耐ピンホール性、耐破袋性に優れ、特にレトルトパウチ包装や水物包装に対して特に好適に用いることが出来る二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム、および、ガスバリア層を設けることで、高度にバリア性を求められる食品包装用に好適なガスバリア性積層フィルムに関する。

背景技術

[0002] ポリブチレンテレフタレート（以下、P B T）は、力学特性、耐衝撃性のもとより、ガスバリア性、耐薬品性に優れることから、従来よりエンジニアリングプラスチックとして用いられており、特に結晶化速度が速く生産性の良いことから有用な材料として用いられている。また、その特性を活かし、コンバーティングフィルム、食品包装用フィルム、絞り成形用フィルムなどのフィルム分野においても応用が検討されている。

近年では力学特性や耐衝撃性の観点から、本来のP B Tの特性を引き出すために、P B Tを二軸延伸したフィルムの検討が行われている。また食品包装用フィルムとして、内部の食品保護と食品保存期間の長期化の観点から、二軸延伸P B Tフィルムにガスバリア性を付与する試みがなされている。

[0003] 例えば、特許文献1では、同時二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの少なくとも片面に酸素バリア性を有するコート層がコートされており、4方向（0°（MD）、45°、90°（TD）、135°）すべての引張破断強度が200MPa以上、引張破断伸度が50%以上150%以下であることを特徴とするガスバリア性二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムが開示されている。かかる技術によれば、異方性が少なく、ガスバリア性、機械的性質や寸法安定性に優れた同時二軸延伸P B Tフィルムが得ら

れるといったものである。

しかしながら、当該技術では、得られるフィルムのバリア性（O T R）は 3. 6 ～ 7. 2 であり、まだ改善の余地がある。

[0004] また、特許文献 2 では、同時二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの少なくとも片面に酸素バリア性を有するコート層がコートされており、4 方向（0°（MD）、45°、90°（TD）、135°）すべての引張破断強度が 200MPa 以上、引張破断伸度が 50% 以上 150% 以下とすることで、異方性が少なく、ガスバリア性、機械的性質や寸法安定性に優れた同時二軸延伸 PBT フィルムを安定して製造できることが開示されている。

[0005] また特許文献 3 では、少なくともポリブチレンテレフタレート樹脂、またはポリブチレンテレフタレート樹脂に対してポリエチレンテレフタレート樹脂を 30 重量% 以下の範囲で配合したポリエステル系樹脂組成物のいずれかからなる二軸延伸ポリブチレンテレフタレート系フィルムを含む包材であり、5℃×40%RH 条件下で 1000 回屈曲した際のピンホール数を 10 個以下とすることで、耐屈曲ピンホール性、および耐衝撃性をもち、かつ優れた保香性を併せ持つ液体充填用包材が得られることが開示されている。

[0006] しかしながら特許文献 2 や特許文献 3 にかかる技術においては、チューブラー同時二軸延伸による製膜方法ではその製造方法に起因して厚み精度が悪く、また、面配向係数が高くないことから、耐衝撃性に劣るため、防湿性と耐ピンホール性、耐破袋性とガスバリア性とを高度なレベルで両立するためには、未だ改善の余地がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献 1：特開 2013-256573 号公報

特許文献 2：特開 2013-256047 号公報

特許文献 3：特開 2014-015233 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたものである。すなわち、本発明の目的は、優れた厚み精度と耐ピンホール性、耐破袋性と両立し、且つ、ガスバリア層を設けた際に優れたバリア性を付与することができる二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、かかる目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明の完成に至った。

[0010] ポリブチレンテレフタレートを90質量%以上含む二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムであって、少なくとも片面の不活性粒子に起因する突起を含まない500nm四方の面中心平均粗さが1.0nm以下であることを特徴とする、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムである。

[0011] この場合において、前記二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムのE d g e方向から広角X線回折を測定して得られる散乱ベクトル-散乱光強度図において、散乱光強度比が下記式(1)を満たすことが好適である。

$$I_1/I_2 > 1.0 \quad \cdots \quad (1)$$

(I_1 はフィルムのE d g e方向からX線を入射した際の、フィルムの厚み方向と平行な方向に観察される、ポリブチレンテレフタレート結晶構造の(100)面に起因する散乱ベクトルにおける散乱光ピーク強度であり、 I_2 はフィルムのE d g e方向からX線を入射した際の、フィルムのMD方向と平行な方向に観察される、ポリブチレンテレフタレート結晶構造の(010)面に起因する散乱ベクトルにおける散乱光ピーク強度である。)

[0012] この場合において、前記二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの製造方法は、同一の組成を60層以上に多層化させた後にキャストニングされた未延伸シートを二軸延伸することを特徴とする。この場合において、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの延伸方法は逐次二軸延伸法であることが好適である。

[0013] 本発明には、本発明の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの少なくとも片面にガスバリア層が積層されているガスバリア性積層フィルムも含まれ、前記二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの少なくとも片面に積層されたガスバリア層が酸化物蒸着膜であることが好ましい。

発明の効果

[0014] 優れた厚み精度と耐ピンホール性、耐破袋性と両立し、且つ、ガスバリア層を設けた際に優れたバリア性を付与することができる二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例1のフィルム表面の原子間力顕微鏡（AMF）像である。

[図2]比較例2のフィルム表面の原子間力顕微鏡（AMF）像である。

[図3]実施例1の散乱ベクトル－散乱光強度図である。

[図4]比較例2の散乱ベクトル－散乱光強度図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0017] 本発明の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートに用いられるポリエステル樹脂組成物は、PBTを主たる構成成分とするものであり、PBTの含有率90質量%以上が好ましく、さらには95質量%以上が好ましい。90質量%未満であるとインパクト強度および耐ピンホール性が低下してしまい、フィルム特性としては十分なものでなくなってしまう。

主たる構成成分として用いるPBTは、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸が90モル%以上であることが好ましく、より好ましくは95モル%以上であり、さらに好ましくは98モル%以上であり最も好ましくは100モル%である。グリコール成分として1,4-ブタンジオールが90モル%以上であることが好ましく、より好ましくは95モル%以上であり、さらに好ましくは97モル%以上であり、最も好ましくは重合時に1,4-ブタンジオールのエーテル結合により生成する副生物以外は含まれないことである。

[0018] 本発明に用いられるポリエステル樹脂は二軸延伸時の製膜性や得られたフィルムの力学特性を調整する目的でPBT以外のポリエステル樹脂を含有することができる。

PBT以外のポリエステル樹脂(B)としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、ポリプロピレンテレフタレート(PPT)などのポリエステル樹脂のほか、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのジカルボン酸が共重合されたPBT樹脂や、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカーボネートジオール等のジオール成分が共重合されたPBT樹脂などが挙げられる。

[0019] これらPBT以外のポリエステル樹脂の添加量の上限としては、10質量%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下である。PBT以外のポリエステル樹脂の添加量が10質量%を超えると、PBTとしての力学特性が損なわれ、インパクト強度や耐破袋性、耐ピンホール性が不十分となるほか、透明性やバリア性が低下することがある。

[0020] 樹脂溶融温度の下限は好ましくは200℃であり、200℃未満であると吐出が不安定となることがある。樹脂溶融温度の上限は好ましくは300℃であり、300℃を超えると樹脂の劣化が起こることがある。

[0021] 前記PBTおよびPBT以外のポリエステル樹脂は、必要に応じ、従来公知の添加剤、例えば、滑剤、安定剤、着色剤、酸化防止剤、静電防止剤、紫外線吸収剤等を含有していてもよい。

[0022] 滑剤種としてはシリカ、炭酸カルシウム、アルミナなどの無機系滑剤のほか、有機系滑剤が好ましく、シリカ、炭酸カルシウムがより好ましく、中で

もシリカがヘイズを低減する点で特に好ましい。これらにより透明性と滑り性と発現することができる。

[0023] 滑剤濃度の下限は好ましくは100ppmであり、100ppm未満であると滑り性が低下となることがある。滑剤濃度の上限は好ましくは20000ppmであり、20000ppmを超えると透明性が低下することがある。滑剤の大きさは、突起形成の点でその平均粒径は1 μ m以上が好ましく、透明性の点で3 μ m以下が好ましい。

[0024] 本発明にかかるフィルムを得るための好適な方法として、キャスト時に同一の組成の原料を多層化してキャストすることが挙げられる。

PBTは結晶化速度が速いため、キャスト時にも結晶化が進行する。このとき、多層化せずに単層でキャストした場合には、結晶の成長を抑制しうるような障壁が存在しないために、これらの結晶はサイズの大きな球晶へと成長してしまう。その結果、得られた未延伸シートの降伏応力が高くなり、二軸延伸時に破断しやすくなるばかりでなく、得られた二軸延伸フィルムの柔軟性が損なわれ、耐ピンホール性や耐破袋性が不十分なフィルムとなってしまふ。

一方で本発明者らは同一の樹脂を多層積層することで、未延伸シートの延伸応力を低減でき、安定した二軸延伸が可能となることを見出した。

[0025] この原因については推測であるが、同一の樹脂積層する場合においても層の界面が存在しているものと考えられる。多層化してキャストした場合、これらの層間の界面を越えてポリマー間が絡み合うことが少ないために、ポリマーの絡み合いを解きほぐすための力が低減できる、即ち、延伸時の応力が低減されるものと考えられる。また、得られた延伸フィルムについても層間を越えたポリマーの絡み合いが少ないために、伸びやすく、柔軟な特性が得られるものと考えられる。

[0026] 多層化により球晶のサイズを小さくするための具体的な方法として、一般的な多層化装置（多層フィードブロック、スタティックミキサー、多層マルチマニホールドなど）を用いることができ、例えば、二台以上の押出機を用

いて異なる流路から送り出された熱可塑性樹脂をフィールドブロックやスタティックミキサー、マルチマニホールドダイ等を用いて多層に積層する方法等を使用することができる。なお、本発明のように同一の組成で多層化する場合、一台の押出機のみを用いて、押出機からダイまでのメルトラインに上述の多層化装置を導入することで本発明の目的を果たすことも可能である。

[0027] ダイ温度の下限は好ましくは200℃であり、上記未満であると吐出が安定せず、厚みが不均一となることがある。ダイ温度の上限は好ましくは320℃であり、上記を超えると厚みが不均一となるほか、樹脂の劣化が起こり、ダイリップ汚れなどで外観不良となることがある。

[0028] チルロール温度の下限は好ましくは0℃であり、上記未満であると結晶化抑制の効果が飽和することがある。チルロール温度の上限は好ましくは25℃であり、上記を超えると結晶化度が高くなりすぎて延伸が困難となることがある。またチルロールの温度を上記の範囲とする場合、結露防止のためチルロール付近の環境の湿度を下げておくことが好ましい。

[0029] キャスティングでは、表面に高温の樹脂が接触するためチルロール表面の温度が上昇する。通常、チルロールは内部に配管を通して冷却水を流して冷却するが、十分な冷却水量を確保する、配管の配置を工夫する、配管にスラッジが付着しないようメンテナンスを行う、などして、チルロール表面の幅方向の温度差を少なくする必要がある。特に、多層化などの方法を用いずに低温で冷却する場合には注意が必要である。

このとき、未延伸シートの厚みは15～2500μmの範囲が好適である。

[0030] 上述における多層構造でのキャストは、少なくとも60層以上、好ましくは250層以上、更に好ましくは1000層以上で行う。層数が少ないと、未延伸シートの球晶サイズが大きくなり、延伸性の改善効果が小さいのみならず得られた二軸延伸フィルムの降伏応力を下げる効果が失われる。

[0031] 次に延伸方法について説明する。延伸方法は、同時二軸延伸でも逐次二軸延伸でも可能であるが、突き刺し強度を高めるためには、面配向係数を高め

ておく必要があり、その点においては逐次二軸延伸が好ましい。

- [0032] 縦延伸方向（以下、MD）延伸温度の下限は好ましくは50℃であり、より好ましくは55℃である。50℃未満であると破断が起こりやすくなることがある。MD延伸温度の上限は好ましくは100℃であり、より好ましくは95℃である。100℃を超えると配向がかからないため力学特性が低下することがある。
- [0033] MD延伸倍率の下限は好ましくは3.0倍であり、特に好ましくは3.3倍である。上記未満であると配向がかからないため力学特性や厚みムラが悪くなることがある。MD延伸倍率の上限は好ましくは5倍であり、より好ましくは4.5倍であり、特に好ましくは4.0倍である。上記を超えると力学強度や厚みムラ改善の効果が飽和することがある。
- [0034] 横延伸方向（以下、TD）延伸温度の下限は好ましくは50℃であり、上記未満であると破断が起こりやすくなることがある。TD延伸温度の上限は好ましくは100℃であり、上記を超えると配向がかからないため力学特性が低下することがある。
- [0035] TD延伸倍率の下限は好ましくは3.0倍であり、より好ましくは3.3倍であり、特に好ましくは3.5倍である。上記未満であると配向がかからないため力学特性や厚みムラが悪くなることがある。TD延伸倍率の上限は好ましくは5倍であり、より好ましくは4.5倍であり、特に好ましくは4.0倍である。上記を超えると力学強度や厚みムラ改善の効果が飽和することがある。
- [0036] TD熱固定温度の下限は好ましくは190℃であり、より好ましくは200℃である。上記未満であると熱収縮率が大きくなり、加工時のズレや縮みが起こることがある。TD熱固定温度の上限は好ましくは250℃であり、上記を超えるとフィルムが融けてしまうほか、融けない場合でも脆くなることがある。
- [0037] TDリラックス率の下限は好ましくは0.5%であり、上記未満であると熱固定時に破断が起こりやすくなることがある。TDリラックス率の上限は

好ましくは10%であり、上記を超えるとたるみなどが生じて厚みムラが発生することがある。

[0038] 本発明の二軸延伸フィルムでは、フィルム厚みの下限は好ましくは3 μm であり、より好ましくは5 μm であり、さらに好ましくは8 μm である。3 μm 未満であるとフィルムとしての強度が不足することがある。フィルム厚みの上限は好ましくは100 μm であり、より好ましくは75 μm であり、さらに好ましくは50 μm である。100 μm を超えると厚くなりすぎて本発明の目的における加工が困難となることがある。

[0039] 本発明者らは、上述の如く同一の樹脂を多層積層してキャストした未延伸シートを二軸延伸したフィルムが、多層積層を行わずにキャストして二軸延伸したフィルムと比べて、PBT結晶構造における(100)面がフィルム平面に対してより平行な構造となっていることを見出した。これは、PBTの結晶が多層化に伴って生じた界面による拘束を受け、界面を越えて回転することが出来なくなるためであると推察している。

また、本発明者らは、PBT結晶の(100)面がフィルム平面に対して平行となる結果、得られたフィルム表面は、単層の場合と比べて、不活性粒子(前記滑剤)に起因する突起を含まない微細な領域での平滑性が向上することが分かり、これら平滑な表面にガスバリア層を積層することで、良好なガスバリア性を有する積層フィルムを得ることができるということを見出した。

[0040] 不活性粒子に起因する突起を含まない微細な領域での平滑性とは、不活性粒子を含まない500nm四方の中心平均粗さ(Ra)によって定義することができる。不活性粒子に起因する突起を含まない領域とは、20nm以上の突起の無い領域を示し、20nm以上の突起の無い500nm四方の中心平均粗さ(Ra)によって定義することができる。

不活性粒子に起因する突起を含まない500nm四方の中心平均粗さの上限としては、好ましくは1.0nmであり、より好ましくは0.95nmであり、より好ましくは0.9nmであり、さらに好ましくは0.8nmであ

る。上記を超えるとフィルム表面の微細な領域での平滑性が損なわれ、ガスバリア層を積層した際のバリア性が低下することがある。

本発明では、少なくともフィルム片面において、20 nm以上の突起を含まない500 nm四方の中心平均粗さRaが1.0 nm以下であればよいが、フィルム両面ともこのRaが1.0 nm以下であることが好ましい。

[0041] また、PBT結晶の(100)面がフィルム平面に対して平行な構造となっているかどうかについては、広角X線回折測定によって確認することができる。

具体的には、フィルムのEdge方向から広角X線回折測定を行った際に得られる散乱ベクトル-散乱光強度図を用いて算出される、散乱光強度比が下記式(1)を満たす場合、フィルム平面に垂直に配向したPBT結晶の(010)面の数と比較して、フィルム平面に対して平行に配向したPBT結晶の(100)面が多いと言える。

$$I_1/I_2 > 1.0 \quad \dots (1)$$

[0042] フィルムのEdge方向から広角X線回折を測定して得られる散乱ベクトル-散乱光強度図を用いて算出される散乱光強度比 I_1/I_2 の下限は好ましくは1.0であり、より好ましくは2.0であり、さらに好ましくは3.0である。

上記未満であると延伸した後のフィルムにおいてフィルム平面に対して平行な配向を持つPBT結晶構造の(100)面が少なく、フィルム表面の微細な領域での平滑性が損なわれ、ガスバリア層を積層した際のバリア性が低下することがある。

[0043] 広角X線回折測定に用いるX線発生源としては、実験室で用いられる管球式や回転式などの一般的な装置でもよいが、放射光を用いることが好ましい。放射光では、X線が広がりやすく、輝度も高いため、測定を高精度で短時間で行うことができる。したがって、厚み数十ミクロンのフィルムサンプルでも、フィルムを重ね合わせることなく、フィルム1枚での測定が可能であるだけでなく、精度の高い測定が可能であるので、詳細な結晶配向評価には

好ましく用いることができる。

[0044] 本発明のフィルムの面配向係数の下限は好ましくは0.120であり、より好ましくは0.135であり、さらに好ましくは0.139である。上記未満であると突き刺し強度、衝撃強度などが低下するとなることがある。本発明のフィルムの面配向係数の上限は好ましくは0.150である。0.150を超えると生産性の低下のほか、屈曲性などの低下が見られる場合がある。面配向係数はMD倍率、熱固定温度により、範囲内とすることが出来る。また、延伸方法として同時二軸延伸よりも逐次二軸延伸、特に、MD方向に延伸した後TD方向に延伸する逐次二軸延伸が好適である。

[0045] 本発明のフィルムの厚み方向の屈折率の下限は好ましくは1.490であり、より好ましくは1.492であり、さらに好ましくは1.494である。上記未満であると配向が高すぎるため、シーラントとの間のラミネート強度が不十分なために、耐破袋性が低下するとなることがある。

[0046] 本発明の厚み方向の屈折率の上限は好ましくは1.510であり、より好ましくは1.505であり、さらに好ましくは1.502である。上記を超えるとフィルムの分子配向が十分でなく、力学的特性が不足するとなることがある。

[0047] 本発明のフィルムの固有粘度の下限は好ましくは0.8であり、より好ましくは0.85であり、さらに好ましくは0.9である。上記未満であると突き刺し強度、衝撃強度、耐破袋性などが低下するとなることがある。フィルムの固有粘度の上限は好ましくは1.2である。上記を超えると延伸時の応力が高くなりすぎ、製膜性が悪化するとなることがある。

[0048] 本発明の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムはフィルム全域に亘って同一組成の樹脂であることが好ましい。

また、本発明の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムに他素材の層を積層しても良く、その方法として、本発明の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムを作製後に貼り合わせるか、製膜中に貼り合わせることができる。

- [0049] 本発明のフィルムのインパクト強度 ($\text{J}/\mu\text{m}$) の下限は好ましくは0.05であり、より好ましくは0.058であり、さらに好ましくは0.067である。上記未満であると袋として用いる際に強度が不足することとなることがある。
- [0050] インパクト強度 ($\text{J}/\mu\text{m}$) の上限は好ましくは0.2である。上記を超えると改善の効果が飽和することがある。
- [0051] 本発明のフィルムのヘイズ (%) の上限は好ましくは6%であり、より好ましくは5.5%であり、更に好ましくは5%である。
- 上記を超えるとフィルムに印刷を施した際に、印刷された文字や画像の品位を損ねる可能性がある。
- [0052] 本発明のフィルムのMD及びTD方向における熱収縮率 (%) の下限は好ましくは0である。上記未満であると改善の効果が飽和するほか、力学的に脆くなってしまうことがある。
- [0053] 本発明のフィルムのMD及びTD方向における熱収縮率 (%) の上限は好ましくは4.0であり、より好ましくは3.0であり、さらに好ましくは2.0であり、特に好ましくは1.9である。上記を超えると印刷などの加工時の寸法変化により、ピッチズレなどが起こることがある。
- [0054] 本発明の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムは、フィルムの少なくとも片面にガスバリア層を設けた積層フィルムとすることによって、優れたガスバリア性を付与することができる。
- [0055] 本発明の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムに積層するガスバリア層としては、無機薄膜層としての金属または無機酸化物からなる薄膜又はポリ塩化ビニリデン等のバリア樹脂からなるコーティング層が好ましく用いられる。ガスバリア層の中でも無機薄膜層は金属または無機酸化物からなる薄膜であることが好ましい。無機薄膜層を形成する材料は、薄膜にできるものなら特に制限はないが、ガスバリア性の観点から、酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの混合物等の無機酸化物が好ましく挙げられる。特に、薄膜層の柔軟性と緻密性

を両立できる点からは、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの複合酸化物が好ましい。この複合酸化物において、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの混合比は、金属分の質量比でAlが20～70%の範囲であることが好ましい。Al濃度が20%未満であると、水蒸気バリア性が低くなる場合がある。一方、70%を超えると、無機薄膜層が硬くなる傾向があり、印刷やラミネートといった二次加工の際に膜が破壊されてバリア性が低下する虞がある。なお、ここでいう酸化ケイ素とはSiOやSiO₂等の各種珪素酸化物又はそれらの混合物であり、酸化アルミニウムとは、AlOやAl₂O₃等の各種アルミニウム酸化物又はそれらの混合物である。

[0056] 無機薄膜層の膜厚は、通常1～800nm、好ましくは5～500nmである。無機薄膜層の膜厚が1nm未満であると、満足のいくガスバリア性が得られ難くなる場合があり、一方、800nmを超えて過度に厚くしても、それに相当するガスバリア性の向上効果は得られず、耐屈曲性や製造コストの点でかえって不利となる。

[0057] 無機薄膜層を形成する方法としては、特に制限はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの物理蒸着法（PVD法）、あるいは化学蒸着法（CVD法）など、公知の蒸着法を適宜採用すればよい。以下、無機薄膜層を形成する典型的な方法を、酸化ケイ素・酸化アルミニウム系薄膜を例に説明する。例えば、真空蒸着法を採用する場合は、蒸着原料としてSiO₂とAl₂O₃の混合物、あるいはSiO₂とAlの混合物等が好ましく用いられる。これら蒸着原料としては通常粒子が用いられるが、その際、各粒子の大きさは蒸着時の圧力が変化しない程度の大きさであることが望ましく、好ましい粒子径は1nm～5nmである。加熱には、抵抗加熱、高周波誘導加熱、電子ビーム加熱、レーザー加熱などの方式を採用することができる。また、反応ガスとして酸素、窒素、水素、アルゴン、炭酸ガス、水蒸気等を導入したり、オゾン添加、イオンアシスト等の手段を用いた反応性蒸着を採用することも可能である。さらに、被蒸着体（蒸着に供する積層フィルム）にバイアスを印加したり、被蒸着体を加熱もしくは冷却する

など、成膜条件も任意に変更することができる。このような蒸着材料、反応ガス、被蒸着体のバイアス、加熱・冷却などは、スパッタリング法やCVD法を採用する場合にも同様に変更可能である。

[0058] 本願は、2014年5月21日出願された日本国特許出願第2014-105703号に基づく優先権の利益を主張するものである。2014年5月21日出願された日本国特許出願第2014-105703号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0059] 次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。なお、フィルムの評価は次の測定法によって行った。

[0060] [連続製膜性]

二軸延伸フィルムの製膜性を次の基準で評価した。○および△であれば、生産性が良いと判断した。

○：破断無く製膜でき、連続生産が可能であった。

△：製膜性が多少不安定で、稀に破断が発生するが、連続生産可能なレベル。

×：頻繁に破断が発生し、連続生産が困難であった。

[0061] [厚み]

JIS-Z-1702準拠の方法で測定した。

[0062] [フィルムの固有粘度]

試料を130℃で一昼夜真空乾燥後、粉碎又は切断し、その80mgを精秤して、フェノール／テトラクロロエタン＝60／40（体積比）の混合溶液に80℃で30分間、加熱溶解した。同じ混合溶液で20mlにした後、30℃で測定した。

[0063] [面中心平均粗さ（Ra（nm））]

原子間力顕微鏡（SPM9700、島津製作所製）にて測定を行った。測定条件は以下とし、測定領域内に20nm以上の突起が検出された場合は、

20 nm以上の突起が検出されないように測定箇所を変えて測定を行い、1試料に対する測定箇所が合計10ヶ所となるように測定を行った。装置付属の画像解析ソフトを用いて得られた画像の面中心平均粗さ(Ra)を算出した。

なお、測定はそれぞれの試料について、キャスト時にチルロールに接する面(F面)及びその反対面(B面)について実施した。

モード : ダイナミックモード

カンチレバー : ORIMPUS社製、MicroCantilever

OMCL-AC200TS-C3

共振周波数150(Hz)、バネ定数9(N/m)

測定範囲 : 500nm×500nm角

スキャン速度 : 1Hz

スキャン本数 : 512×512本

[0064] [広角X線回折]

本発明の実施例では、大型放射光施設Spring-8のフロンティアソフトマター開発産学連合体(FSBL)が所有するビームラインBL03XUの第2ハッチにおいて、X線源方向とフィルムのEdge方向の断面となす角が垂直となるように測定フィルムをセットし、フィルムのEdge方向から広角X線(WAXS)測定を行った。測定条件を下記に示す。

[0065] X線波長は0.1nmとし、検出器としてイメージングプレート(RIGAKU R-Axis V11)またはイメージインテンシファイア付きCCDカメラ(Hamamatsu Photonics V7739P + ORCA R2)を用い、試料前後にセットしたイオンチェンバーの値から透過率を算出した。得られた2次元像に対して暗電流(ダークノイズ)および透過率を勘案した空気散乱補正を行った。カメラ長の測定には酸化セリウム(CeO₂)を用い、Fit2D(European Synchrotron Radiation Facility)製のソフトウェア[<http://www.esrf.eu/computing/scientif>

i c / F I T 2 D /]) を用いて (1 1 0) 面の方位角プロファイルを算出した。

[0066] [散乱光強度比 (I_1 / I_2)]

各サンプルの測定で得られた散乱ベクトル-散乱光強度図のうち、フィルムの厚み方向と平行な方向（赤道線方向）のプロファイルと、フィルムのMD方向と平行な方向に（子午線方向）のプロファイルを取り出した。

フィルムの厚み方向と平行な方向のプロファイルにおける、散乱ベクトル 16.5 nm^{-1} 付近に現れるPBT結晶の (1 0 0) 面由来の散乱光ピーク強度 (I_1) とフィルムのMD方向と平行な方向のプロファイルにおける、散乱ベクトル 12.3 nm^{-1} 付近に現れる (0 1 0) 面に起因する散乱光ピーク強度 (I_2) を読み取った。下記式 (2) により散乱光強度比を算出した。

$$\text{散乱光強度比} = I_1 / I_2 \quad \dots (2)$$

(I_1 はフィルムのE d g e 方向からX線を入射した際の、フィルムの厚み方向と平行な方向に観察される、ポリブチレンテレフタレート結晶構造の (1 0 0) 面に起因する散乱ベクトルにおける散乱光ピーク強度であり、 I_2 はフィルムのE d g e 方向からX線を入射した際の、フィルムのMD方向と平行な方向に観察される、ポリブチレンテレフタレート結晶構造の (0 1 0) 面に起因する散乱ベクトルにおける散乱光ピーク強度である。)

[0067] [厚み精度 (T_v (%))]

得られたフィルムロールから幅方向にフィルム片を切り出し、5 c m ピッチでダイヤルゲージを用いて測定した。

[0068] [ヘイズ値]

J I S - K - 7 1 0 5 に準ずる方法で、試料を、ヘイズメーター（日本電色製、NDH 2 0 0 0）を用いて異なる箇所3ヶ所について測定し、その平均値をヘイズとした。

[0069] [厚み方向の屈折率、面配向係数]

ロールサンプルから幅方向で10点サンプルを採取した。そのサンプルについてJ I S K 7 1 4 2 - 1 9 9 6 5. 1 (A 法) により、ナトリウ

ムD線を光源としてアッペ屈折計によりフィルム長手方向の屈折率（ n_x ）、幅方向の屈折率（ n_y ）、厚み方向の屈折率（ n_z ）を測定し、下記式によって面配向係数（ ΔP ）を算出した。なお、得られた面配向係数の平均値を面配向係数とした。

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

[0070] [インパクト強度]

株式会社東洋精機製作所製のインパクトテスターを用い、23℃の雰囲気下におけるフィルムの衝撃打ち抜きに対する強度を測定した。衝撃球面は、直径1/2インチのものをを用いた。単位 J / μm 。

[0071] [熱収縮率]

ポリブチレンテレフタレートフィルムの熱収縮率は、試験温度150℃、加熱時間15分間とした以外は、JIS-C-2318記載の寸法変化試験法で測定した。

[0072] [耐ピンホール性]

フィルムを、LLDPEシーラント（東洋紡製L4102、厚み40 μm ）とドライラミネートしたものを20.3cm（8インチ）×27.9cm（11インチ）の大きさに切断し、その切断後の長方形テストフィルムを、温度23℃の相対湿度50%の条件下に、24時間以上放置してコンディショニングした。しかる後、その長方形テストフィルムを巻架して長さ20.3cm（8インチ）の円筒状にする。そして、その円筒状フィルム的一端を、ゲルボフレックステスター（理学工業社製、No. 901型）（MIL-B-131Cの規格に準拠）の円盤状固定ヘッドの外周に固定し、円筒状フィルム他端を、固定ヘッドと17.8cm（7インチ）隔てて対向したテスターの円盤状可動ヘッドの外周に固定した。そして、可動ヘッドを固定ヘッドの方向に、平行に対向した両ヘッドの軸に沿って7.6cm（3.5インチ）接近させる間に440°回転させ、続いて回転させることなく6.4cm（2.5インチ）直進させた後、それらの動作を逆向きに実行させて可動ヘッドを最初の位置に戻すという1サイクルの屈曲テストを、1分間あた

り40サイクルの速度で、連続して2000サイクル繰り返した。実施は5℃で行った。しかる後に、テストしたフィルムの固定ヘッドおよび可動ヘッドの外周に固定した部分を除く17.8cm(7インチ)×27.9cm(11インチ)内の部分に生じたピンホール数を計測した(すなわち、497cm²(77平方インチ)当たりのピンホール数を計測した)。

[0073] [耐破袋性]

フィルムを、LLDPEシーラント(東洋紡製L4102、厚み40μm)とドライラミネートしたものを15cm四方の大きさにカットし、シーラントが内側になるように2枚を重ね合わせ、3方を160℃のシール温度、シール幅1.0cmにてヒートシールすることで内寸13cmの3方シール袋を得た。得られた3方シール袋に水250mLを充填した後、ヒートシールにて口を閉じ、水の充填された4方シール袋を作製した。得られた4方シール袋を室温5℃、湿度35%RHの環境下、高さ100cmの位置からコンクリート板の上に落下させ、破れやピンホールが発生するまでの落下回数を数えた。

[0074] [酸素透過度]

JIS K7126-2 A法に準じて、酸素透過率測定装置(MOCON社製「OX-TRAN 2/21」)を用い、23℃、65%RHの条件下で測定した。なお測定に際しては、無機薄膜面を酸素ガス側とした。

[0075] [水蒸気透過度]

JIS K7129 B法に準じて、水蒸気透過率測定装置(MOCON社製「PERMATRAN-W 3/31」)を用い、40℃、90%RHの条件下で測定した。なお測定に際しては、無機薄膜面を高湿度側とした。

[0076] [原料樹脂]

(PBT樹脂)

後述する実施例1～5のフィルム作製において、主原料であるPBT樹脂は1100-211XG(CHANG CHUN PLASTICS CO., LTD.、固有粘度1.28dl/g)を用いた。

[0077] (静電密着性を向上させたポリエステル樹脂の調製：PET 1)

エステル化反応缶を昇温して200℃に到達した時点で、テレフタル酸[86.4質量部]及びエチレングリコール[64.4質量部]からなるスラリーを仕込み、攪拌しながら、触媒として三酸化アンチモン[0.025質量部]及びトリエチルアミン[0.16質量部]を添加した。次いで加熱昇温を行い、ゲージ圧0.34MPa、240℃の条件で加圧エステル化反応を行った。その後、エステル化反応缶内を常圧に戻し、酢酸マグネシウム4水塩[0.34質量部]、次いでリン酸トリメチル[0.042質量部]を添加した。さらに、15分かけて260℃に昇温した後、リン酸トリメチル[0.036質量部]、次いで酢酸ナトリウム[0.0036質量部]を添加した。得られたエステル化反応生成物を重縮合反応缶に移送し、減圧下で260℃から280℃へ徐々に昇温した後、285℃で重縮合反応を行った。重縮合反応終了後、孔径5μm(初期濾過効率95%)のステンレススチール焼結体製フィルターで濾過処理を行い、得られた重縮合反応生成物をペレット化し、アルカリ土類金属原子(M2)とリン原子(P)の質量比(M2/P)2.24、固有粘度0.61のPET樹脂を得た。これをPET 1とした。

[0078] (ポリエチレンテレフタレート樹脂の調製：PET 2)

エステル化反応缶を昇温して200℃に到達した時点で、テレフタル酸[86.4質量部]及びエチレングリコール[64.4質量部]からなるスラリーを仕込み、攪拌しながら、触媒として三酸化アンチモン[0.025質量部]及びトリエチルアミン[0.16質量部]を添加した。次いで加熱昇温を行い、ゲージ圧0.34MPa、240℃の条件で加圧エステル化反応を行った。得られたエステル化反応生成物を重縮合反応缶に移送し、減圧下で260℃から280℃へ徐々に昇温した後、285℃で重縮合反応を行った。重縮合反応終了後、孔径5μm(初期濾過効率95%)のステンレススチール焼結体製フィルターで濾過処理を行い、得られた重縮合反応生成物をペレット化し、固有粘度が0.62dl/gのPET樹脂を作製した。これ

をPET2とした。

[0079] [実施例1]

一軸押出機を用い、PBT樹脂と不活性粒子として平均粒径 $2.4\mu\text{m}$ のシリカ粒子を含むマスターバッチを添加し、滑剤濃度として 1600ppm となるように配合したものを 295°C で溶融させた後、メルトラインを12エレメントのスタティックミキサーに導入した。これにより、PBT溶融体の分割・積層を行い、同一の原料からなる多層溶融体を得た。 265°C のターダイスからキャストし、 15°C のチルロールに静電密着法により密着させて未延伸シートを得た。次いで、 60°C で縦方向に3.3倍ロール延伸し、次いで、テンターに通して 70°C で横方向に3.6倍延伸し、 210°C で3秒間の緊張熱処理と1秒間で5%の緩和処理を実施した後、両端部を切断除去して厚みが $12\mu\text{m}$ のPBTフィルムを得た。得られたフィルムの製膜条件、物性および評価結果を表1および表3に示した。

面中心平均粗さ R_a を求めるために測定した実施例1のフィルム表面の原子間力顕微鏡像を図1に示す。

また、散乱光強度比(I_1/I_2)を求めるために測定した実施例1の散乱ベクトル-散乱光強度図を図3に示す。

[0080] [実施例2～4]

実施例1において、原料組成、製膜条件を表1に記載した二軸延伸フィルムに変えた以外は実施例1と同様に行った。得られたフィルムの製膜条件、物性および評価結果を表1および表3に示した。

[0081] [比較例1～3]

一軸押出機を用い、表2記載の条件によりフィルムを得た。得られたフィルムの製膜条件、物性および評価結果を表2および表4に示した。

面中心平均粗さ R_a を求めるために測定した比較例2のフィルム表面の原子間力顕微鏡像を図2に示す。

また、散乱光強度比(I_1/I_2)を求めるために測定した比較例2の散乱ベクトル-散乱光強度図を図4に示す。

[0082] [参考例 1]

代表的なインフレーション二軸延伸 P B T フィルムとして市販されている
関西化学工業社製 P B T フィルムを使用した。

[0083] [無機薄膜層の形成（蒸着）]

次に、上記で得られたフィルムの片面に、無機薄膜層として二酸化ケイ素
と酸化アルミニウムの複合無機酸化物層を電子ビーム蒸着法で形成した。蒸
着源としては、3 mm～5 mm程度の粒子状 S i O₂（純度 99.9%）と A
l₂O₃（純度 99.9%）とを用いた。ここで複合酸化物層の組成は、S i O₂
／A l₂O₃（質量比）＝60／40であった。またこのようにして得られたフ
ィルム（無機薄膜層含有フィルム）における無機薄膜層（S i O₂／A l₂O₃
複合酸化物層）の膜厚は 13 nmであった。

[0084] [参考例 2]

東洋紡製の無機 2 元蒸着バリア P E T フィルムであるエコシアル（登録
商標）V E 1 0 0 を使用した。フィルムの物性及び評価結果を表 2 および表
4 に示す。

[0085]

[表1]

項目			単位	実施例			
				1	2	3	4
原料	PBT樹脂	原料樹脂IV.		1.28	1.28	1.28	1.28
		比率	質量%	100	100	95	90
	不活性粒子	名称	—	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ
		比率	ppm	1600	1600	1600	1600
	PBT以外の ポリエステル樹脂	名称	—	—	—	PET1	PET2
		比率	質量%	—	—	5	10
製膜条件	押出温度		°C	265	265	270	275
	超多層化の有無		—	有り	有り	有り	有り
	エレメント数		個	12	12	10	10
	チルロール温度		°C	15	15	15	15
	延伸順序		—	MD-TD	MD-TD	MD-TD	MD-TD
	MD延伸温度		°C	60	60	60	60
	MD延伸倍率		倍	3.3	3.3	3	3
	TD延伸温度		°C	70	70	70	70
	TD延伸倍率		倍	3.6	4.0	3.6	4.0
	熱固定温度		°C	210	210	205	210
	リラックス率		%	5	5	5	5
	連続製膜性		—	○	○	○	○
物性	厚み、 μm		μm	12	20	12	20
	フィルムの固有粘度			1.006	1.044	0.968	0.938
	中心平均粗さ	F面	nm	0.692	0.721	0.874	0.941
		B面	nm	0.731	0.755	0.885	0.983
	X線散乱光強度比		I1/I2	4.2	3.9	2.1	1.8
	厚み精度		TV%	11.8	10.2	12.3	12.8
	ヘイズ値		%	3.5	4.3	3.2	4.1
	厚み方向の屈折率		—	1.50	1.498	1.493	1.494
	面配向係数		—	0.145	0.146	0.147	0.146
	インパクト強度		J/ μm	0.062	0.085	0.068	0.055
	MD熱収縮率		%	1.87	1.57	2.43	1.84
	TD熱収縮率		%	0.75	1.97	2.22	1.43
	耐ピンホール性		個	4	6	8	9
	耐破袋性		回	100以上	100以上	100以上	100以上

[0086]

[表2]

項目			単位	比較例			参考例	
				1	2	3	1	2
原料	PBT樹脂	原料樹脂LV.	—	1.28	1.28	1.28	PBT	蒸着PET 東洋紡製 VE100
		比率	質量%	100	100	80	100	
	不活性粒子	名称	—	シリカ	シリカ	シリカ	—	
		比率	ppm	1600	1600	1600	—	
	PBT以外の ポリエステル樹脂	名称	—	—	—	PET2	—	
			比率	質量%	—	20		
製膜条件	押出温度		°C	265	265	275	インフレーション 製膜	
	超多層化の有無		—	無し	無し	有り		
	エレメント数		個	—	—	12		
	チルロール温度		°C	25	0	15		
	延伸順序		—	TD-MD	TD-MD	MD-TD		
	MD延伸温度		°C	60	60	60		
	MD延伸倍率		倍	3.3	3.3	3		
	TD延伸温度		°C	70	70	70		
	TD延伸倍率		倍	3.5	3.5	4.0		
	熱固定温度		°C	200	200	200		
	リラックス率		%	5	5	5		
	連続製膜性		—	×	△	○		
物性	厚み、 μm		μm		12	12	25	12
	フィルムの固有粘度				1.002	0.90	—	0.58
	中心平均粗さ	F面	nm		1.043	1.061		
		B面	nm		1.121	1.135		
	X線散乱光強度比		I1/I2		0.3	2.1	—	
	厚み精度		TV%		18	13.1	35	
	ヘイズ値		%		3.7	3	12	
	厚み方向の屈折率		—		1.549	1.493	—	1.4935
	面配向係数		—		0.141	0.146	—	0.16
	インパクト強度		J/ μm		0.066	0.053	0.031	0.042
	MD熱収縮率		%		4.20	1.56	0.70	1.40
	TD熱収縮率		%		4.60	2.28	-0.60	0.20
	耐ピンホール性		個		8	13	1	30
	落袋試験		回		52	38	8	1

[0087] [表3]

項目		単位	実施例			
			1	2	3	4
バリア層		—	シリカ-アルミナ	シリカ-アルミナ	シリカ-アルミナ	シリカ-アルミナ
バリア性	酸素透過度	cc/m ² ・day	1.12	1.27	1.2	1.39
	水蒸気透過度	g/m ² ・day	1.0	1.0	2.1	1.37

[0088] [表4]

項目		単位	比較例		参考例	
			2	3	1	2
バリア層		—	シリカ-アルミナ	シリカ-アルミナ	シリカ-アルミナ	シリカ-アルミナ
バリア性	酸素透過度	cc/m ² ・day	2.8	2.3	2.2	1.0
	水蒸気透過度	g/m ² ・day	3.1	2.5	3.0	1.0

産業上の利用可能性

[0089] 本発明により、優れた厚み精度と耐ピンホール性、耐破袋性と両立し、且つ、ガスバリア層を設けた際に優れたバリア性を付与することができる二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムを得ることができ、食品包装や医薬品包装分野、特に耐ピンホール性や耐破袋性とガスバリア性の要求される包装材料として広く適用でき得ることから、産業界に大きく寄与することが期待される。

請求の範囲

- [請求項1] ポリブチレンテレフタレートを含む二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムであって、少なくとも片面の不活性粒子に起因する突起を含まない500nm四方の面中心平均粗さが1.0nm以下であることを特徴とする、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム。
- [請求項2] 前記二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムが、フィルムのE d g e方向から広角X線回折を測定して得られる散乱ベクトル-散乱光強度図において、散乱光強度比が下記式(1)を満たすことを特徴とする、請求項1に記載の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム。
- $$I_1/I_2 > 1.0 \quad \dots \quad (1)$$
- (I_1 はフィルムのE d g e方向からX線を入射した際の、フィルムの厚み方向と平行な方向に観察される、ポリブチレンテレフタレート結晶構造の(100)面に起因する散乱ベクトルにおける散乱光ピーク強度であり、 I_2 はフィルムのE d g e方向からX線を入射した際の、フィルムのMD方向と平行な方向に観察される、ポリブチレンテレフタレート結晶構造の(010)面に起因する散乱ベクトルにおける散乱光ピーク強度である。)
- [請求項3] 請求項1または2に記載の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの少なくとも片面にガスバリア層が積層されていることを特徴とするガスバリア性積層フィルム。
- [請求項4] 前記二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの少なくとも片面に積層されたガスバリア層が酸化物蒸着膜であることを特徴とする請求項3に記載のガスバリア性積層フィルム。
- [請求項5] 請求項1または2に記載の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの製造方法であって、同一の組成を60層以上に多層化させた後にキャストニングされた未延伸シートを二軸延伸することを特徴と

する二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの製造方法。

[請求項6] 前記二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの延伸方法が、逐次二軸延伸法であることを特徴とする、請求項5に記載の二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの製造方法。

[図1]

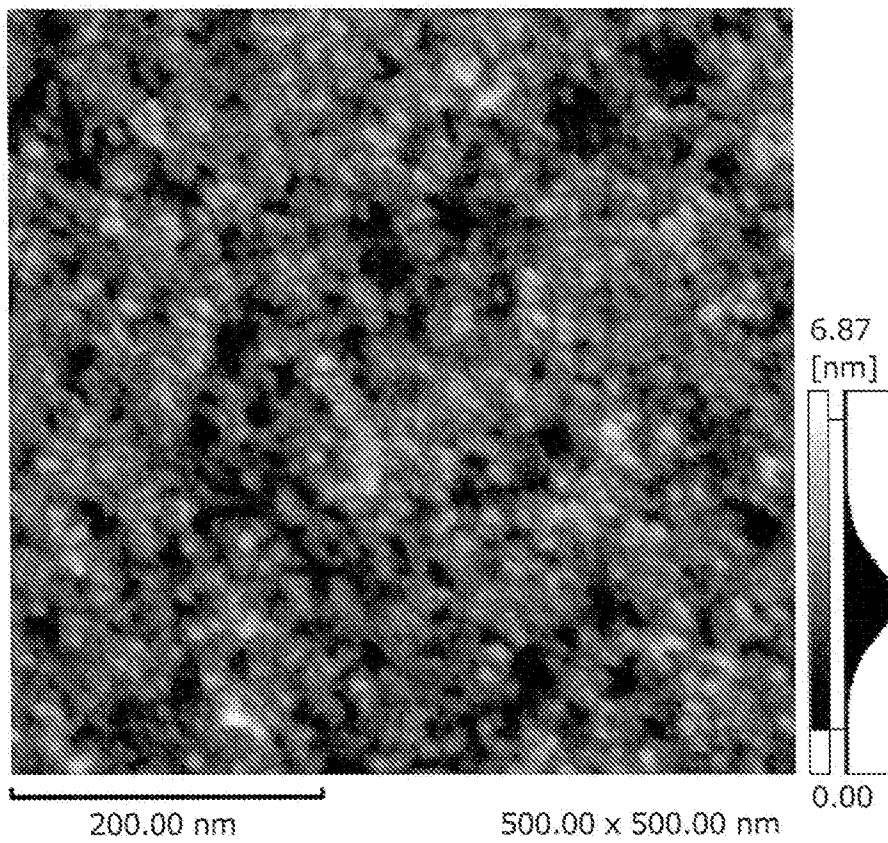


図1 実施例1(超多層PBT)のAFM画像

[図2]

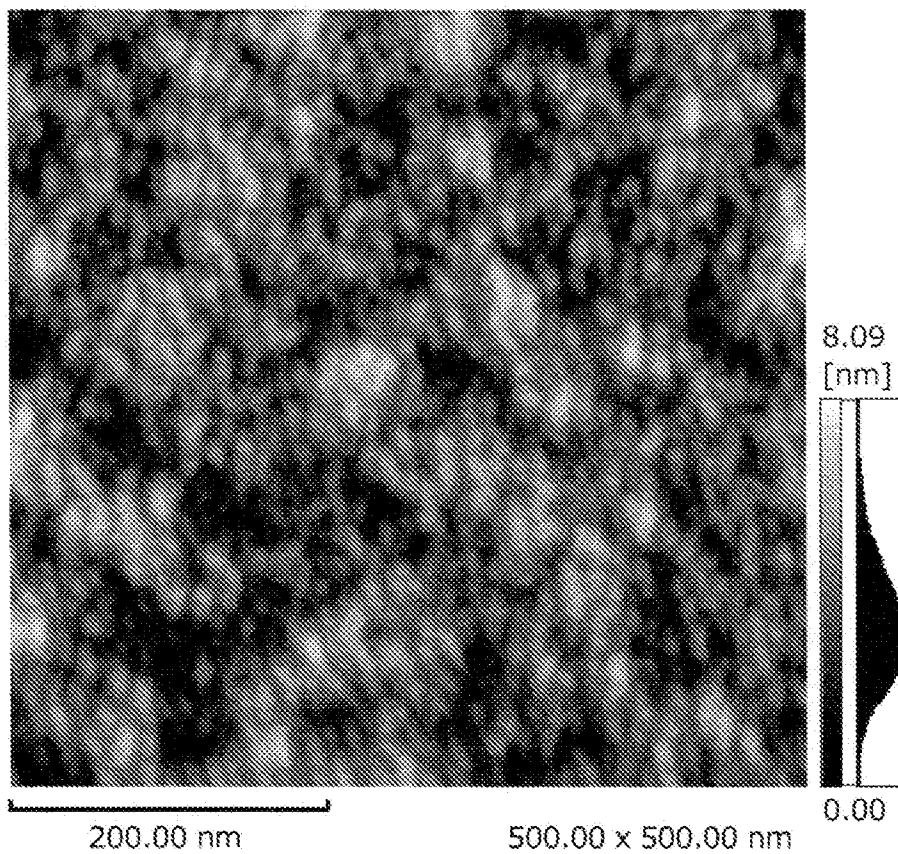


図2 比較例2(単層PBT)のAFM画像

[図3]

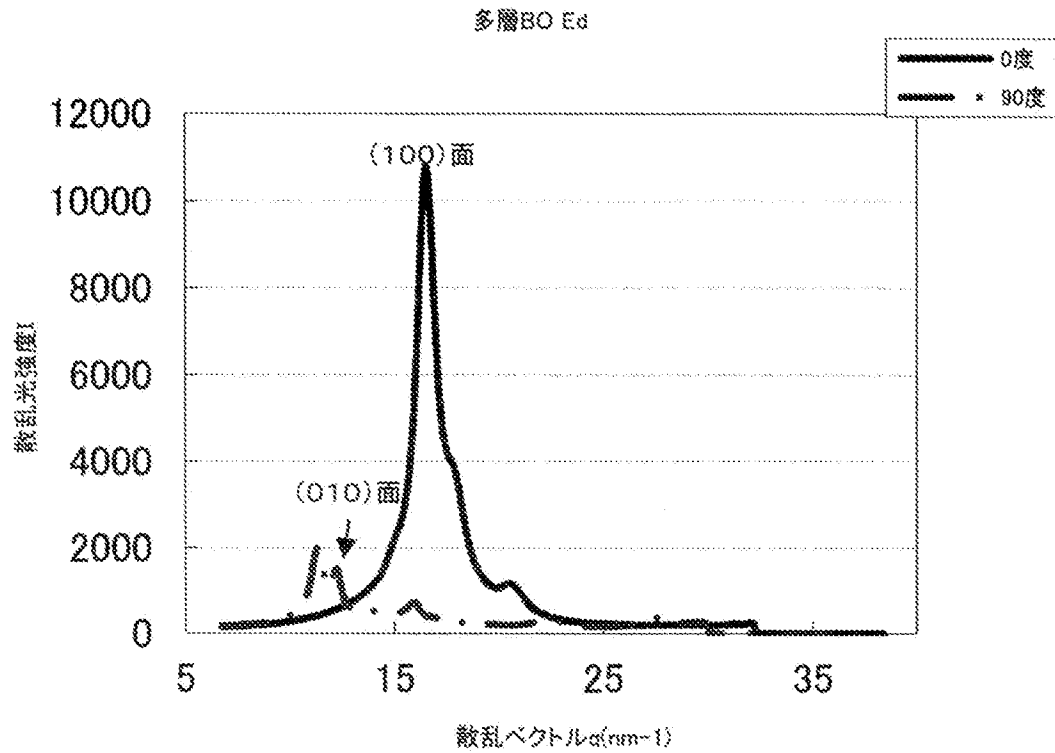


図3 実施例1(超多層PBT)の散乱ベクトル-散乱光強度図

[図4]

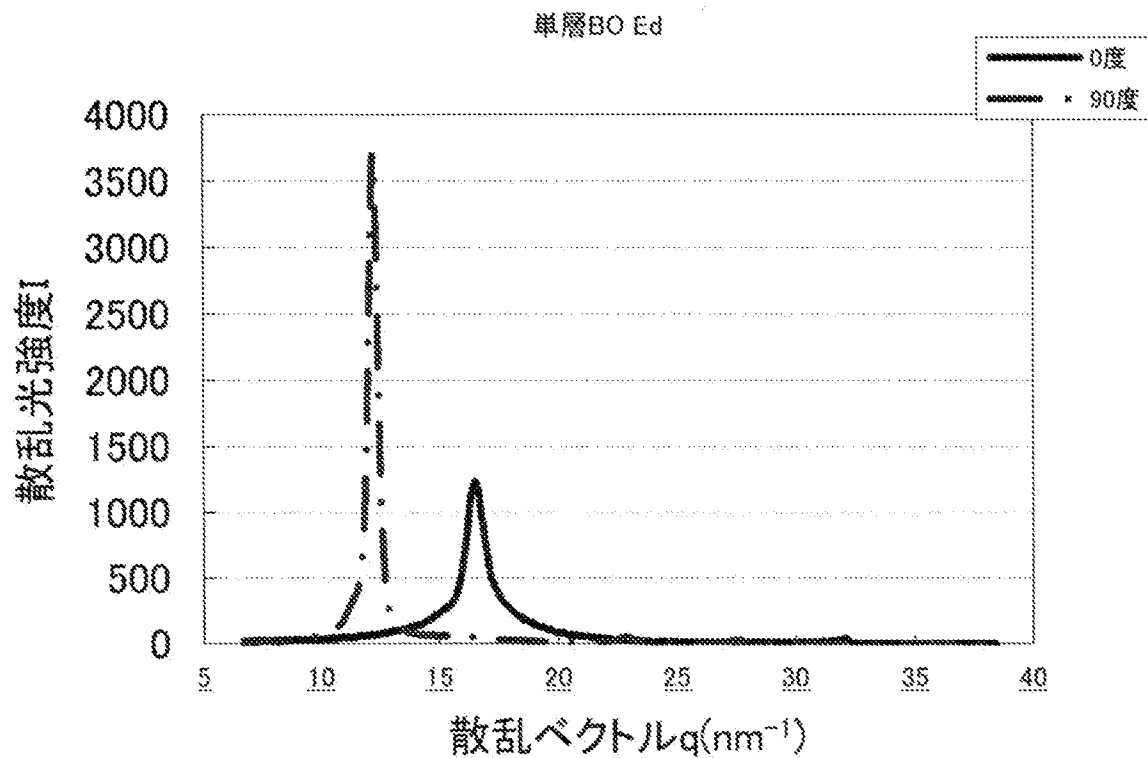


図4 比較例2(単層PBT)の散乱ベクトル-散乱光強度図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/18(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J5/18, B32B27/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-256110 A (Toyobo Co., Ltd.), 26 December 2013 (26.12.2013), entire text & WO 2013/172214 A1	1-6 3-4
Y	JP 2013-256047 A (Kohjin Holdings Co., Ltd.), 26 December 2013 (26.12.2013), claims; examples (Family: none)	3-4
Y	JP 2007-176521 A (Mitsubishi Polyester Film Corp.), 12 July 2007 (12.07.2007), claims; examples (Family: none)	3-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 July 2015 (01.07.15)

Date of mailing of the international search report
14 July 2015 (14.07.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064366

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2014/077197 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 22 May 2014 (22.05.2014), entire text & TW 201420316 A	1-2, 5-6
E,X	WO 2015/072163 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 21 May 2015 (21.05.2015), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J5/18, B32B27/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2013-256110 A（東洋紡株式会社）2013. 12. 26, 全文 & WO 2013/172214 A1	1 - 6 3 - 4
Y	JP 2013-256047 A（興人ホールディングス株式会社）2013. 12. 26, 請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	3 - 4
Y	JP 2007-176521 A（三菱化学ポリエステルフィルム株式会社） 2007. 07. 12, 請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	3 - 4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

加賀 直人

4 F

9 8 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P X	WO 2014/077197 A1 (東洋紡株式会社) 2014. 05. 22, 全文 & TW 201420316 A	1-2, 5-6
E X	WO 2015/072163 A1 (東洋紡株式会社) 2015. 05. 21, 全文 (ファミリーなし)	1 — 6