



(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 202146236 A

(43) 公開日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 16 日

(21) 申請案號：110113009

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 12 日

(51) Int. Cl.：

B32B27/06 (2006.01)**B32B27/08 (2006.01)****B32B27/36 (2006.01)****B32B27/40 (2006.01)****B32B7/06 (2019.01)**

(30) 優先權：2020/04/13

日本

2020-071570

(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)；山口雄也 YAMAGUCHI, YUYA (JP)

(74) 代理人：張耀暉；李元戎；莊志強

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 39 頁

(54) 名稱

層合積層體

(57) 摘要

本發明係於使用自寶特瓶所回收之聚酯樹脂之基材膜層上依序具有無機薄膜層及保護層而成之環境對應型的積層膜，係阻隔性及接著性優異，且能夠簡單地自層合積層體剝離積層膜與密封劑層的回收性優異之積層膜。本發明之層合積層體係於基材膜之單面具有無機薄膜層，且於該無機薄膜層上具有保護層之積層膜之單面積層密封劑層而成，前述層合積層體滿足下述(a)至(d)：(a)前述基材膜含有 10 重量%以上的自寶特瓶所回收之聚酯樹脂；(b)前述積層膜之保護層含有胺甲酸乙酯樹脂，且保護層表面之表面自由能為 45mN/m 至 60mN/m；(c)前述層合積層體之層合強度為 1.5N/15mm 以上，且在浸漬於 1-甲氧基-2-丙醇 40°C×72 小時後之層合強度為 1.0N/15mm 以下；以及(d)前述層合積層體在 90°C×30 分鐘煮沸殺菌處理後之層合強度為 1.5N/15mm 以上。



202146236

202146236

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 層合積層體**【中文】**

本發明係於使用自寶特瓶所回收之聚酯樹脂之基材膜層上依序具有無機薄膜層及保護層而成之環境對應型的積層膜，係阻隔性及接著性優異，且能夠簡單地自層合積層體剝離積層膜與密封劑層的回收性優異之積層膜。本發明之層合積層體係於基材膜之單面具有無機薄膜層，且於該無機薄膜層上具有保護層之積層膜之單面積層密封劑層而成，前述層合積層體滿足下述(a)至(d)：(a)前述基材膜含有 10 重量%以上的自寶特瓶所回收之聚酯樹脂；(b)前述積層膜之保護層含有胺甲酸乙酯樹脂，且保護層表面之表面自由能為 $45\text{mN}/\text{m}$ 至 $60\text{mN}/\text{m}$ ；(c)前述層合積層體之層合強度為 $1.5\text{N}/15\text{mm}$ 以上，且在浸漬於 1-甲氧基-2-丙醇 $40^\circ\text{C}\times 72$ 小時後之層合強度為 $1.0\text{N}/15\text{mm}$ 以下；以及(d)前述層合積層體在 $90^\circ\text{C}\times 30$ 分鐘煮沸殺菌處理後之層合強度為 $1.5\text{N}/15\text{mm}$ 以上。

【指定代表圖】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 層合積層體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於食品、醫藥品、工業製品等的包裝領域的積層膜。更詳而言，係關於一種積層膜，該積層膜係於使用自寶特瓶所回收之聚酯樹脂的基材膜層之上依序具有無機薄膜層及保護層而成之積層膜積層密封劑層而成之層合積層體，並且阻隔性及接著性優異，進而可自層合積層體簡單地將膜分離，且回收性優異。

【先前技術】

【0002】 近年來，以歐洲為始的世界各國中，持續強化朝向拋棄式塑膠使用之削減的規範。其背景在於存在有對於資源循環的國際意識提高及新興國家中之垃圾問題的嚴重化。因此，就3R(recycle, reuse, reduce；回收，重複利用，減量)的觀點而言，關於食品、醫藥品等所要求的塑膠製包裝材料需要環境對應型之製品。

【0003】 作為對前述之環境好的包裝材料所要求之性能，可列舉：由回收材料所構成、具有阻斷各種氣體而能夠延長最佳食用期限的阻氣性、使用環境負擔少之材料(例如不使用有害的有機溶劑或材料的使用量本身少)等。

【0004】 作為代表性的回收材料，已知一種自寶特瓶所回收之聚酯樹脂，且已知一種自源自低聚物含量少之寶特瓶的聚酯樹脂來製作出顧及生產性、品質且靜電所致之問題少的瓶體捲包標籤用聚酯膜之技術(例如參照專利文獻1)。隨著今後之環境規範提高，可預見作為如此般之膜用途的需求擴大。

【0005】 另一方面，在需要阻斷水蒸氣或氧等的各種氣體之食品用途中，

一般而言係使用於由塑膠所構成之基材膜的表面，形成有由鋁等所構成之金屬薄膜、由氧化矽或氧化鋁等的無機氧化物所構成之無機薄膜的阻氣性積層體。當中，形成有氧化矽或氧化鋁、這些氧化物的混合物等之無機氧化物的薄膜(無機薄膜層)的阻氣性積層體因為無須使用鋁箔，進而呈透明而可確認內容物，故而受到廣泛使用。

【0006】關於由前述的回收材料與無機薄膜所構成之阻氣膜，提議有一種使用自寶特瓶所回收之聚酯樹脂，因低熱收縮性、厚度不均性小而於作為具備有無機薄膜層及密封劑層的阻氣性積層膜時，會展現良好的阻氣性的積層膜(例如專利文獻2)。然而，相關先前技術中，對於要求更高的阻隔性能之用途並不充分。再者，並未討論到耐濕熱性能、作為層合積層體之回收性。

【0007】作為在濕熱處理後仍維持阻隔性及接著性的手段，係報導有一種在基材膜與例如藉由蒸鍍法所形成之無機薄膜層之間設置由含噁唑啉基之水溶性聚合物所構成之披覆層之手段(例如參照專利文獻3)。進而，有進行下述嘗試：藉由於無機薄膜之上進而設置具有阻氣性之保護層，來提升阻隔性能。例如，可列舉於無機薄膜上塗敷水溶性高分子與無機層狀化合物及金屬烷氧化物或其水解物，藉由溶膠凝膠法來於無機薄膜上形成含有無機層狀化合物之無機物與水溶性高分子的複合物之方法、或是於無機薄膜上塗敷有含間二甲苯基之聚胺甲酸乙酯的積層體(例如參照專利文獻4)。如此般，藉由設置披覆層、無機薄膜層、保護層，可實現於濕熱處理後仍維持阻隔性及接著性之阻氣膜。

【0008】然而，在作為濕熱處理下的殺菌處理用之包裝袋而使用的情況，除阻隔性及接著性以外，亦同步要求基材本身之耐熱性、依內容物不同所需的強韌性(耐破袋性及耐針孔性)，且進而要求高密封性，故而阻氣膜單體中無法完

全滿足上述所列的性能。因此，一般而言，係於袋的外側以接著劑將阻隔性聚酯膜乾式層合，依需要於中間層以接著劑將聚醯胺膜乾式層合，於內側(內容物側)以接著劑將烯烴系熱封性樹脂乾式層合的兩種以上之構成等。由這些不同構成所構成之層合積層體具有能耐受使用的高接著性，故而在使用後成為廢棄物時，不易依素材剝離、分離。在此情況下，無法進行作為塑膠之再利用(物質回收)，以往係作為熱回收而藉由將其燃燒來進行廢棄處理。然而，因為近年來針對環境問題的意識高漲，期望實現由單一素材所構成之層合積層體，亦即單物質構成。例如，有進行下述探討：對聚酯系密封劑層實施無機薄膜層，並以1層來展現阻隔性能與密封性(例如參照專利文獻5)。然而，在目前的單物質構成中，存在有難以完全滿足前述的殺菌袋所要求之性能的問題。

[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]日本專利第6500629號公報。

[專利文獻3]日本專利第5560708號公報。

[專利文獻4]日本專利第4524463號公報。

[專利文獻5]國際公開WO2019／187970號。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0010】 上述專利文獻2中，並未就嚴苛的濕熱處理後之阻氣性及接著性進行探討。上述專利文獻3及專利文獻4中，並未就使用後之層合積層體的回收

性進行探討。上述專利文獻5中，並未就濕熱處理後之阻隔性及接著性進行探討。

【0011】 本發明係基於相關先前技術的課題為背景所完成。

亦即，提供一種層合積層體，係於使用自寶特瓶所回收之聚酯樹脂的基材膜層之上依序具有無機薄膜層及保護層而成之環境對應型的積層膜積層密封劑層而成，於嚴苛的濕熱處理後仍阻隔性及接著性優異，進而可將使用廢棄後之回收性亦優異的積層膜輕易分離。

[用以解決課題之手段]

【0012】 本發明人發現到藉由成為如下構成體，可使處理前之阻氣性提升，且在嚴苛的濕熱處理後仍可維持該構成體之阻隔性及接著性；該構成體係在基材使用環境負擔少之源自寶特瓶的聚酯樹脂，且於無機薄膜層具有柔軟、接著性優異的特定之阻隔保護層的構成體。進而，發現到利用當浸漬於特定的溶媒時保護層會溶解之特性，能夠將積層膜簡單地自層合積層體剝離，而完成本發明。

【0013】 亦即本發明包含以下構成。

(1)一種層合積層體，於基材膜之至少單面具有無機薄膜層並於前述無機薄膜層上具有保護層之積層膜的單面積層密封劑層而成，前述層合積層體滿足以下(a)至(d)。

(a)前述基材膜含有10重量%以上的自寶特瓶所回收之聚酯樹脂。

(b)前述積層膜之保護層含有胺甲酸乙酯樹脂，且保護層表面之表面自由能為45mN/m至60mN/m。

(c)前述層合積層體之層合強度為1.5N/15mm以上，且在浸漬於1-甲氧基-2-

丙醇40°C×72小時後的層合強度為1.0N／15mm以下。

(d) 前述層合積層體在90°C×30分鐘煮沸殺菌處理後之層合強度為1.5N／15mm以上。

(2)如(1)所記載之層合積層體，其中前述保護層所含有之胺甲酸乙酯樹脂含有芳香族成分或是芳香脂肪族成分作為構成成分。

(3)如(1)或(2)所記載之層合積層體，其中於前述基材膜層與無機薄膜層之間具有披覆層，前述披覆層係含有具有噁唑啉基或是碳二亞胺基之樹脂作為構成成分。

(4)如(1)至(3)中任一項所記載之層合積層體，其中前述無機薄膜層為氧化鋁層或是氧化矽與氧化鋁之複合氧化物之層。

[發明功效]

【0014】 根據本發明，能夠提供一種使用回收材料，且在嚴苛的濕熱處理後阻隔性及接著性仍優異的層合積層體，並且能夠提供一種可將積層膜簡單地自層合積層體剝離之回收性優異的膜輕易地分離的層合積層體。

【實施方式】

【0015】 以下，就本發明來詳細說明。

[基材膜層]

本發明一較佳態樣如後述般，係使用自含有作為酸成分之間苯二甲酸成分的寶特瓶所再生的回收聚酯樹脂作為基材膜之原料。從而，基材膜成為回收之聚酯樹脂與原生原料(亦即未回收之樹脂)的混合樹脂，所謂構成前述膜之樹脂的極限黏度，意指測定構成這些膜之混合樹脂的極限黏度所得之值。構成測定基材膜所得之膜的樹脂之極限黏度的下限較佳為0.58dl／g，更佳為0.60dl／g。若

未達 0.58dl/g ，則由寶特瓶所構成之回收樹脂大多為極限黏度超過 0.68dl/g 之回收樹脂，在使用上述回收樹脂來製作膜時，若使黏度下降則有時厚度不均性呈不良故而較不佳。再者，有時膜有著色故而較不佳。樹脂之極限黏度的上限較佳為 0.70dl/g ，更佳為 0.68dl/g 。若超過 0.70dl/g ，則有時自擠出機之樹脂變得不易噴出，而使生產性下降，故而較不佳。

【0016】 基材膜之厚度之下限較佳為 $8\mu\text{m}$ ，更佳為 $10\mu\text{m}$ ，進而佳為 $12\mu\text{m}$ 。若未達 $8\mu\text{m}$ ，則有時作為膜之強度不足故而較不佳。膜之厚度之上限較佳為 $200\mu\text{m}$ ，更佳為 $50\mu\text{m}$ ，進而佳為 $30\mu\text{m}$ 。若超過 $200\mu\text{m}$ ，則變得過厚而有時難以進行加工。再者，膜之厚度變厚就環境負擔之方面而言亦不佳，較佳為盡可能地減少體積。

【0017】 基材膜之厚度方向的折射率之下限較佳為 1.4930 ，更佳為 1.4940 。若未達 1.4930 ，則配向並不充分，故而有時無法獲得層合強度。折射率之上限較佳為 1.4995 ，更佳為 1.4980 。若超過 1.4995 ，則有時面之配向崩潰，力學特性不足故而不佳。

【0018】 基材膜之縱向(有時記載為MD(Machine Direction))及橫向(有時記載為TD(Transverse Direction))在 150°C 、30分鐘處理之熱收縮率的下限較佳為 0.1% ，更佳為 0.3% 。若未達 0.1% ，則不僅改善功效飽和，有時力學上變脆，故而較不佳。熱收縮率的上限較佳為 3.0% ，更佳為 2.5% 。若超過 3.0% ，則有時因印刷等的加工時之尺寸變化，而產生節距偏移等，故而較不佳。再者，若超過 3.0% ，則有時因印刷等的加工時之尺寸變化，產生寬度方向上之收縮等，故而較不佳。

【0019】 作為基材膜之原料較佳為使用由含有作為酸成分之間苯二甲酸

成分的寶特瓶所構成之回收聚酯樹脂。寶特瓶所使用之聚酯係使瓶外觀成為良好，故而進行有結晶性之控制，其結果，有時使用包含10莫耳%以下之間苯二甲酸成分的聚酯。因為含有間苯二甲酸，聚酯之結晶構造會崩潰，故而有助於基材之柔軟性，藉由進行該結晶性之控制，能夠使無機薄膜成為易於積層之表面。

【0020】 構成基材膜中所含之聚酯樹脂中的對苯二甲酸成分佔全部二羧酸成分的量之下限較佳為95.0莫耳%，更佳為96.0莫耳%，進而佳為96.5莫耳%，特佳為97.0莫耳%。若未達95.0莫耳%，則結晶性下降，故而有時使熱收縮率變高而較不佳。再者，膜中所含之聚酯樹脂之對苯二甲酸成分的量之上限較佳為99.5莫耳%，更佳為99.0莫耳%。由寶特瓶所構成之回收聚酯樹脂多是具有以間苯二甲酸為代表的對苯二甲酸以外之二羧酸成分的回收聚酯樹脂，故而構成膜中之聚酯樹脂之對苯二甲酸成分超過99.5莫耳%的結果為難以製造回收樹脂之比率高的聚酯膜而較不佳。

【0021】 本發明中，對於賦予用以展現阻隔性之柔軟性而言，控制基材膜中所含之構成聚酯樹脂中之間苯二甲酸成分佔全部二羧酸成分的量是重要的。間苯二甲酸成分佔全部二羧酸成分的量之下限較佳為0.5莫耳%，更佳為0.7莫耳%，進而佳為0.9莫耳%，特佳為1.0莫耳%。由寶特瓶所構成之回收聚酯樹脂存在有包含大量間苯二甲酸成分之成分，故而當膜中之構成聚酯樹脂的間苯二甲酸成分未達0.5莫耳%時，會難以製造回收樹脂之比率高的聚酯膜，而較不佳。再者，表面之柔軟性下降而在積層無機薄膜層時，無機薄膜層容易承受應力負載，有使阻隔性能惡化之虞。膜中所含之構成聚酯樹脂中之間苯二甲酸成分佔全部二羧酸成分之量的上限較佳為5.0莫耳%，更佳為4.0莫耳%，進而佳為3.5莫耳%。

耳%，特佳為3.0莫耳%。若超過5.0莫耳%，則結晶性下降，故而有時熱收縮率變高而較不佳。再者，因為基材變得過軟，而使無機薄膜無法追隨於該基材之變化，而有使阻隔性能惡化之虞。藉由使間苯二甲酸成分之含有率成為上述範圍，因基材表面之柔軟功效使無機薄膜層成為容易沉積之表面，結果能夠展現良好的阻隔性。

【0022】由寶特瓶所構成之回收樹脂的極限黏度之上限較佳為0.90dl/g，更佳為0.80dl/g，進而佳為0.77dl/g，特佳為0.75dl/g。若超過0.9dl/g，則有時自擠出機之樹脂不易噴出而使生產性下降而較不佳。

【0023】自寶特瓶所回收之聚酯樹脂相對於膜的含有率之下限為10重量%，較佳為50重量%，更佳為65重量%，進而佳為75重量%。若未達10重量%，則作為回收樹脂之活用上含有率不足，在對環境保護之貢獻之方面而言較不佳。再者，減少間苯二甲酸成分之量，對無機薄膜層積層而言，有可能無法展現優異的柔軟性。另一方面，自寶特瓶所回收之聚酯樹脂之含有率的上限並無特別限定，較佳為95重量%，更佳為90重量%，進而佳為85重量%。若超過95重量%，則有時無法為了提升作為膜之功能而充分添加無機粒子等的增滑劑或添加劑，而較不佳。此外，作為於為了提升作為膜之功能而添加無機粒子等的增滑劑或添加劑之情況所用之母料(含高濃度之樹脂)亦可使用自寶特瓶所回收之聚酯樹脂。

【0024】作為增滑劑種類除了氧化矽、碳酸鈣、氧化鋁等之無機系增滑劑之外，較佳為有機系增滑劑，更佳為氧化矽、碳酸鈣。藉由這些增滑劑，能夠展現透明性與滑動性。成為增滑劑之粒子的平均粒徑在以庫爾特計數測定後，較佳為在0.05 μm 至3.0 μm 的範圍內。

【0025】 基材膜中之增滑劑含有率的下限較佳為0.01重量%，更佳為0.015重量%，進而佳為0.02重量%。若未達0.01重量%，則有時滑動性下降。增滑劑含有率的上限較佳為1重量%，更佳為0.2重量%，進而佳為0.1重量%。若超過1重量%，則有時透明性下降，而較不佳。

【0026】 本發明之積層膜所使用之基材膜的製造方法並無特別限定，例如推薦如下述般之製造方法。用以將擠出機內之樹脂熔融、擠出的溫度設定是重要的。基本的想法有以下兩點：(1)因為寶特瓶所使用之聚酯樹脂含有間苯二甲酸成分，故而盡可能地以低溫度進行擠出，藉此抑制劣化，以及(2)為了極限黏度及將微細的高結晶性部分充分且均勻地熔融，具有以高溫及高壓力等進行熔融的部分。間苯二甲酸成分之含有係使聚酯之立體規則性下降，而有助於融點下降。因此，在利用高溫度之擠出中，因熱所致之熔融黏度大幅地下降或劣化，而使機械強度下降或劣化雜質增大。再者，光是使擠出溫度下降，有時無法進行充分的熔融混練，而成為厚度不均性增大或產生魚眼等的雜質之問題。由上述內容看來，作為推薦之製造方法可列舉例如：將2台擠出機串聯使用或提高過濾部之壓力的方法、螺桿構成的一部分使用剪切力強的螺桿之方法等。

【0027】 擠出機內之樹脂熔融部的設定溫度(除了擠出機內之螺桿之壓縮部的最高設定溫度以外)的下限較佳為270°C，上限較佳為290°C。未達270°C，則難以進行擠出，若超過290°C，則有時產生樹脂之劣化而較不佳。

【0028】 擠出機內之螺桿之壓縮部的最高設定溫度之下限較佳為295°C。寶特瓶所使用之聚酯樹脂就透明性之方面而言大多存在有高融點的結晶(260°C至290°C)。再者，添加有添加劑或結晶成核劑等，能在樹脂材料內之微細的熔融動態觀察到偏差。若未達295°C，則難以將這些聚酯樹脂充分地熔融，而較不佳

。擠出機內之螺桿之壓縮部的最高設定溫度之上限較佳為310°C。若超過310°C，則有時產生樹脂之劣化而較不佳。

【0029】樹脂通過擠出機內之螺桿之壓縮部的最高設定溫度之區域的時間之下限較佳為10秒，更佳為15秒。若未達10秒，則無法將寶特瓶所使用之聚酯樹脂充分地熔融而較不佳。樹脂通過擠出機內之螺桿之壓縮部的最高設定溫度之區域的時間之上限較佳為60秒，更佳為50秒。若超過60秒，則容易產生樹脂之劣化而較不佳。藉由將擠出機設定在如此般之範圍，能夠大量使用自寶特瓶所回收之聚酯樹脂，並獲得厚度不均性及魚眼等的雜質、著色少之膜。

【0030】如此般經熔融之樹脂在被片狀地擠出至冷卻輥上後，進行雙軸延伸。作為延伸方法可為同步雙軸延伸方式，特佳為逐步雙軸延伸方式。藉此容易滿足生產性與本發明所需求之品質。

【0031】本發明中膜之延伸方法並無特別限定，但以下般的點是很重要的。對於將極限黏度為0.58dl/g以上且含有間苯二甲酸成分之樹脂延伸而言，縱向(MD)延伸與橫向(TD)延伸的倍率與溫度是很重要的。若MD延伸倍率與溫度不適當，則有時無法均勻地施加延伸的力，使分子之配向呈不充分，使厚度不均性增大及力學特性不充分。再者，有時在接著的TD延伸步驟中產生膜之斷裂、或產生極端的厚度不均性增大。若TD延伸倍率與溫度不適當，則有時無法均勻地進行延伸，縱橫之配向平衡差，力學特性呈不充分。再者，在厚度不均性大的狀態及分子鏈之配向性為不充分的狀態下進行接著的熱固定步驟的情況，無法均勻地進行緩和，產生厚度不均性更加增大及力學特性呈不充分之問題。因此，基本上，推薦在MD延伸中係進行以下所述之溫度調節而階段性地進行延伸，在TD延伸中係以不使配向平衡變得極端差的方式以適當的溫度進行延伸。延

伸方式並不限定於以下態樣，而舉一例來加以說明。

【0032】 作為縱向(MD)延伸方法較佳為輥延伸方式、IR加熱方式。

【0033】 MD延伸溫度之下限較佳為100°C，更佳為110°C，進而佳為120°C。若未達100°C，則即便將極限黏度為0.58dl/g以上之聚酯樹脂延伸，於縱方向進行分子配向，仍會在接著的橫延伸步驟中產生膜之斷裂、或產生極端的厚度不良，故而不佳。MD延伸溫度之上限較佳為140°C，更佳為135°C，進而佳為130°C。若超過140°C，則有時分子鏈之配向性呈不充分，力學特性呈不充分，故而較不佳。

【0034】 MD延伸倍率之下限較佳為2.5倍，更佳為3.5倍，進而佳為4倍。若未達2.5倍，則即便將極限黏度為0.58dl/g以上之聚酯樹脂延伸，於縱向進行分子配向，仍有時在接著的橫延伸步驟中產生膜之斷裂、或產生極端的厚度不良，而較不佳。MD延伸倍率之上限較佳為5倍，更佳為4.8倍，進而佳為4.5倍。若超過5倍，則有時力學強度及厚度不均性改善之功效呈飽和，而較無意義。

【0035】 作為MD延伸方法可為上述的一段延伸，更佳為將延伸分為二段以上。藉由分為二段以上，能夠使極限黏度高，且由含有間苯二甲酸之回收樹脂所構成之聚酯樹脂良好地進行延伸，並且厚度不均性、層合強度、及力學特性等呈良好。

【0036】 較佳的第一段之MD延伸溫度的下限為110°C，更佳為115°C。若未達110°C，則熱不足而無法進行充分地縱延伸，缺乏平面性而較不佳。第一段之MD延伸溫度的上限較佳為125°C，更佳為120°C。若超過125°C，則有時分子鏈之配向性呈不充分，使力學特性下降故而較不佳。

【0037】 第一段之MD延伸倍率的下限較佳為1.1倍，更佳為1.3倍。若為1.1

倍以上，則藉由第一段成為弱延伸，能夠於最後使極限黏度為0.58dl/g以上之聚酯樹脂充分地進行縱延伸，提高生產性。第一段之MD延伸倍率的上限較佳為2倍，更佳為1.6倍。若超過2倍，則有時縱方向之分子鏈之配向性變得過高，故而使第二段以後之延伸變得不易進行或是成為厚度不均性呈不良之膜，而較不佳。

【0038】第二段(或是最後段)之MD延伸溫度的下限較佳為110°C，更佳為115°C。若為110°C以上，則使極限黏度為0.58dl/g以上之聚酯樹脂充分地縱延伸，而可在下個步驟進行橫延伸，縱橫方向之厚度不均性呈良好。第二段之MD延伸溫度的上限較佳為130°C，更佳為125°C。若超過130°C，則有時促進結晶化，使橫延伸變得困難，或是厚度不均性變大，而較不佳。

【0039】第二段(或是最後段)之MD延伸倍率的下限較佳為2.1倍，更佳為2.5倍。若未達2.1倍，則即便將極限黏度為0.58dl/g以上之聚酯樹脂延伸且於縱方向進行分子配向，仍有時在接著的橫延伸步驟中產生膜之斷裂、或產生極端的厚度不良，而較不佳。第二段之MD延伸倍率的上限較佳為3.5倍，更佳為3.1倍。若超過3.5倍，則有時縱配向變得過高，故而無法進行第二段以後之延伸、或是成為厚度不均性大之膜，而較不佳。

【0040】TD延伸溫度的下限較佳為110°C，更佳為120°C，進而佳為125°C。若未達110°C，則有時使朝橫方向之延伸應力變高，產生膜之斷裂、或是使厚度不均性變得極端地大，而較不佳。TD延伸溫度的上限較佳為150°C，更佳為145°C，進而佳為140°C。若超過150°C，則有時因為分子鏈之配向性不會變高，故而力學特性下降，而較不佳。

【0041】橫向(TD)延伸倍率的下限較佳為3.5倍，更佳為3.9倍。若未達3.5

倍，則有時分子配向弱且力學強度呈不充分，而較不佳。再者，因為縱向之分子鏈配向性大，而縱橫之平衡變差，使厚度不均性變大，而較不佳。橫向(TD)延伸倍率的上限較佳為5.5倍，更佳為4.5倍。若超過5.5倍，則有時產生斷裂，而較不佳。

【0042】為了獲得本發明之積層膜所使用之基材膜，最好是適當地設定在TD延伸結束後接著於拉幅機內所進行之熱固定、以及之後將膜降低至室溫之情況的條件。由包含含有間苯二甲酸之寶特瓶所構成之回收樹脂的聚酯膜相較於通常之不含間苯二甲酸的聚對苯二甲酸乙二酯膜在結晶性上較低，再者變得容易熔融為極微小，且力學強度亦低。因此，若在延伸結束後急遽地於緊繃張力下暴露於高溫的情況或再者於高溫之熱固定結束後急遽地於緊繃張力下進行冷卻，則難以避免因在膜之寬度方向上的溫度差導致搗亂寬度方向上的張力平衡，使厚度不均性及力學特性呈不良。另一方面，若將熱固定溫度下降以欲對應於上述現象，則有時無法獲得充分的層合強度。本發明中，推薦在延伸結束後，設置稍低溫之熱固定1與充分高溫的熱固定2(對應於需要設置熱固定3)、並於之後設置緩冷步驟來下降至室溫為止。然而，並不限定於上述方法，可列舉例如：配合於拉幅機內之熱風的速度及各區域的溫度來控制膜張力之方法、延伸結束後使爐長度處於充分狀態之比較低溫度之熱處理之方法、以及熱在固定結束後以加熱輥進行緩和之方法等。

【0043】於以下顯示利用拉幅機進行溫度控制之方法作為一例。拉幅機內熱固定區域之膜移動方向中自上游側依序配置熱固定1、熱固定2、熱固定3。

【0044】熱固定1之溫度的下限較佳為160°C，更佳為170°C。若未達160°C，則有時使最後的熱收縮率變大，產生加工時之偏移或收縮而較不佳。熱固定1

之溫度的上限較佳為215°C，更佳為210°C。若超過215°C，則有時急遽地將高溫施加於膜，而使厚度不均性變大、或產生斷裂，故而較不佳。

【0045】熱固定1之時間的下限較佳為0.5秒，更佳為2秒。若未達0.5秒，則有時膜溫度上升不足。熱固定1之時間的上限較佳為10秒，更佳為8秒。若超過10秒，則有時生產性下降而較不佳。

【0046】熱固定2之溫度的下限較佳為220°C，更佳為227°C。若未達220°C，則有時熱收縮率變大，造成加工時之偏移或收縮，而較不佳。熱固定2之溫度的上限較佳為240°C，更佳為237°C。若超過240°C，則除了有時膜會融解外，即便在未融解的情況下有時仍變脆，而較不佳。

【0047】熱固定2之時間的下限較佳為0.5秒，更佳為3秒。若未達0.5秒，則有時於熱固定時容易產生斷裂而較不佳。熱固定2之時間的上限較佳為10秒，更佳為8秒。若超過10秒，則有時產生鬆垂等而產生厚度不均性，而較不佳。

【0048】在對應於需要設置熱固定3之情況下之溫度的下限較佳為205°C，更佳為220°C。若未達205°C，則有時熱收縮率變大，造成加工時之偏移或收縮而較不佳。溫度的上限較佳為240°C，更佳為237°C。若超過240°C，則除了有時膜會融解外，即便在未融解的情況下有時仍變脆，而較不佳。

【0049】在對應於需要設置熱固定3之情況下的時間之下限較佳為0.5秒，更佳為3秒。若未達0.5秒，則有時在熱固定時容易產生斷裂而較不佳。時間之上限較佳為10秒，更佳為8秒。若超過10秒，則有時產生鬆垂等而產生厚度不均性，而較不佳。

【0050】TD鬆弛可在熱固定之任意部位實施。TD鬆弛的下限較佳為0.5%，更佳為3%。若未達0.5%，則有時特別是橫向的熱收縮率變大，造成加工時之

偏移或收縮，而較不佳。TD鬆弛的上限較佳為10%，更佳為8%。若超過10%，則有時產生鬆垂等而產生厚度不均性，而較不佳。

【0051】 TD熱固定後之緩冷溫度的下限較佳為90°C，更佳為100°C。若未達90°C，則因為是含有間苯二甲酸之膜，而有時因急遽的溫度變化導致收縮等使厚度不均性變大、或是產生斷裂，而較不佳。緩冷溫度的上限較佳為150°C，更佳為140°C。若超過150°C，則有時無法獲得充分的冷卻功效而較不佳。

【0052】 熱固定後的緩冷時間之下限較佳為2秒，更佳為4秒。若未達2秒，則有時無法獲得充分的緩冷功效，故而較不佳。緩冷時間之上限較佳為20秒，更佳為15秒。若超過20秒，則在生產性之方面而言容易變得不利，而較不佳。

【0053】 本發明中之基材膜層的單位厚度之霧度的上限較佳為0.66%/μm，更佳為0.60%/μm，進而佳為0.53%/μm。在對霧度為0.66%/μm以下之基材膜層實施印刷時，使被印刷出文字或圖像的品質提升。

【0054】 再者，對於本發明中之基材膜層，只要無損本發明之目的，亦可實施電暈放電處理、輝光放電處理、火焰處理、表面粗面化處理，再者，亦可實施公知的底塗處理、印刷、裝飾等。

【0055】 再者，亦可於本發明中之基材膜層積層其他素材之層，作為該積層之方法，可在製作基材膜層後進行貼合、或是在製膜中進行貼合。

【0056】 [無機薄膜層]

本發明之阻氣性積層膜係於前述基材膜層之表面具有無機薄膜層。無機薄膜層係由金屬或是無機氧化物所構成之薄膜。形成無機薄膜層之材料只要可形成薄膜則無特別限制，就阻氣性之方面而言，可較佳地列舉：氧化矽(矽氧)、氧

化鋁(鋁氧)、氧化矽與氧化鋁之混合物等的無機氧化物。該複合氧化物中，氧化矽與氧化鋁之混合比以金屬成分之質量比計較佳為Al為20質量%至70質量%的範圍。若Al濃度未達20質量%，則有時水蒸氣阻隔性變低。另一方面，若超過70質量%，則有無機薄膜層變硬之傾向，而有在進行所謂印刷或層合之二次加工時膜被破壞而使阻氣性下降之虞。再者，於Al濃度為100質量%之情況，雖水蒸氣阻隔性能呈良好，但為單一材料故而表面有呈平滑的傾向，滑動性差，且容易產生加工上之不良狀況(皺折、凹凸等)。另外，此處所謂之氧化矽係SiO或SiO₂等的各種矽氧化物或其混合物，所謂氧化鋁係AlO或Al₂O₃等的各種鋁氧化物或其混合物。

【0057】 無機薄膜層之膜厚通常為1nm至100nm，較佳為5nm至50nm。若無機薄膜層之膜厚未達1nm，則有時不易獲得足以滿足之阻氣性，另一方面，若超過100nm則變得過厚，亦無法獲得相當於該膜厚之阻氣性的提升功效，就耐彎曲性及製造成本之方面而言反倒不利。

【0058】 作為形成無機薄膜層之方法，並無特別限制，適當採用下列即可，例如：真空蒸鍍法、濺鍍法、離子鍍覆法等物理蒸鍍法(PVD法，Physical vapor deposition)、或是化學蒸鍍法(CVD法，Chemical Vapor Deposition)等公知之蒸鍍法。以下，以氧化矽、氧化鋁系薄膜為例來說明形成無機薄膜層之典型的方法。例如，於採用真空蒸鍍法的情況，作為蒸鍍原料較佳地使用SiO₂與Al₂O₃之混合物、或是SiO₂與Al之混合物等。作為這些蒸鍍原料可使用通常粒子，但在此時，各粒子的大小最好是在蒸鍍時之壓力不會變化之程度的大小，較佳的粒子徑為1mm至5mm。加熱可採用電阻加熱、高頻感應加熱、電子束加熱、雷射加熱等的方式。再者，作為反應氣體亦可導入氧、氮、氫、氫、碳酸氣體、水蒸氣

等或是採用使用臭氧添加、離子輔助等的手段的反應性蒸鍍。進而，成膜條件亦可任意變更，像是對被蒸鍍體(供於蒸鍍之積層膜)施加偏壓、或是將被蒸鍍體加以加熱或冷卻等。在採用濺鍍法或CVD法的情況亦可同樣地變更如此般之蒸鍍材料、反應氣體、被蒸鍍體之偏壓、加熱及冷卻等。

【0059】 [披覆層]

本發明之積層膜係以確保蒸煮處理後之阻氣性及層合強度為目的，而可於基材膜層與前述無機薄膜層之間設置披覆層。作為基材膜層與前述無機薄膜層之間所設置之披覆層所用的樹脂組成物可列舉於胺甲酸乙酯系、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添加環氧系、異氰酸酯系、三聚氰胺系、噁唑啉系、碳二亞胺系等的硬化劑之樹脂組成物。這些使用於披覆層的樹脂組成物較佳為含有至少具有1種類以上的有機官能基之矽烷耦合劑。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。藉由添加前述矽烷耦合劑，使蒸煮處理後之層合強度更加提升。

【0060】 前述披覆層所使用的樹脂組成物之中，較佳為使用含有噁唑啉基或是碳二亞胺基之樹脂，除上述樹脂組成物之外，更佳為使用丙烯酸系樹脂及胺甲酸乙酯系樹脂之混合物。這些官能基與無機薄膜之親和性高，且可與在無機薄膜層形成時所產生之無機氧化物的氧缺損部分及金屬羥化合物進行反應，顯示與無機薄膜層強固的密合性。再者，披覆層中所存在之未反應的官能基可與藉由基材膜層及披覆層之水解所產生之羧酸末端進行反應形成交聯。

【0061】 本發明中，較佳為將披覆層之附著量設為 $0.010(\text{g}/\text{m}^2)$ 至 $0.200(\text{g}/\text{m}^2)$ 。藉此，能夠均勻地控制披覆層，故而結果便可使無機薄膜層緻密地沉積。再者，披覆層內部之凝聚力提升，基材膜-披覆層-無機薄膜層之各層間的密合

性亦變高，故而能夠提高披覆層之耐水接著性。披覆層之附著量較佳為 $0.015(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上，更佳為 $0.020(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上，進而佳為 $0.025(\text{g}/\text{m}^2)$ 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，進而佳為 $0.170(\text{g}/\text{m}^2)$ 以下。若披覆層之附著量超過 $0.200(\text{g}/\text{m}^2)$ ，則有時披覆層內部之凝聚力不充分，而無法展現良好的密合性。再者，由於披覆層之均勻性亦下降，故而有於無機薄膜層產生缺陷，而使阻氣性下降之虞。進而，若披覆層為厚，則基材之柔軟功效變弱，而導致於阻氣性之惡化。並且製造成本變高而在經濟上為不利。另一方面，若披覆層之膜厚未達 $0.010(\text{g}/\text{m}^2)$ ，則有無法將基材充分地披覆，而無法獲得充分的阻氣性及層間密合性之虞。

【0062】 作為用以形成前述披覆層形成的方法並無特別限定，可採用例如塗敷法等以往公知之方法。作為塗敷法中適當的方法可列舉：離線(off-line)塗敷法、在線(in-line)塗敷法。例如於製造基材膜層之步驟中所進行的模內塗敷法之情況，塗敷時之乾燥及熱處理之條件可根據塗敷厚度及裝置之條件，較佳為在塗敷後立刻送入至直角方向之延伸步驟，而在延伸步驟之預熱區域或延伸區域中進行乾燥，於如此般之情況下，通常較佳為設為 50°C 至 250°C 左右的溫度。

作為於使用塗敷法的情況所使用之溶媒(溶劑)，可列舉例如：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；乙二醇一甲基醚等的多元醇衍生物等。

【0063】 [保護層]

本發明中，係於前述無機薄膜層之上具有保護層。金屬氧化物層並非為完全密封的膜，而散布有微小的缺損部分。於金屬氧化物層上塗敷後述特定之保護層用樹脂組成物而形成保護層，藉此使保護層用樹脂組成物中之樹脂浸透至

金屬氧化物層之缺損部分，結果獲得阻氣性穩定之功效。除此之外，藉由使用保護層這種層亦具有阻氣性之材料，積層膜之阻氣性亦大幅提升。進而，本發明中，發現利用保護層容易在特定溶媒膨脹，能夠簡單地分離使用後之層合積層體。

【0064】 作為本發明之形成於積層膜之無機薄膜層的表面之保護層所使用之樹脂組成物係使用具有胺甲酸乙酯骨架的樹脂。胺甲酸乙酯樹脂之含有除了胺甲酸乙酯鍵本身就高之凝聚性所帶來的阻隔性能之外，極性基還會與無機薄膜層相互作用，且因存在非晶質部分亦具有柔軟性，故而在施加彎曲負擔時亦能夠抑制對無機薄膜層之損傷故而較佳。進而，由胺甲酸乙酯樹脂之溶解度參數看來，相對於醇系之溶媒具有膨脹、溶解性之特性，故而使用作為環境負擔相對小且便宜的有機溶媒之醇系溶媒，能夠將積層膜簡單地自層合積層體剝離。剝離後之膜係分別為單一材料，故而可回收。

【0065】 本發明中之保護層之表面自由能較佳為45 mN/m至60mN/m。更佳為46 mN/m至59mN/m，進而佳為47 mN/m至58mN/m以上。藉由將表面自由能設為上述範圍，能夠達成在煮沸等之濕熱處理前後具有良好之阻氣性、接著性，且藉由醇浸漬來使保護層簡單地膨脹而使剝離變得容易之性能的兩種功效。若為45mN/m以下，則成為疏水性的保護層，故而耐濕熱性提升但醇膨脹性差。另一方面，若為60mN/m以上，則醇膨脹性優異但有耐濕熱性下降之虞。

【0066】 (胺甲酸乙酯樹脂)

就阻氣性提升的方面而言，前述胺甲酸乙酯樹脂更佳為使用含有芳香族或是芳香脂肪族二異氰酸酯成分為主要構成成分的胺甲酸乙酯樹脂。當中，特佳

為含有仲甲苯基二異氰酸酯或是間二甲苯二異氰酸酯成分。藉由使用上述樹脂，能夠利用芳香環彼此的堆疊功效而使胺甲酸乙酯鍵的凝聚力進一步提高，結果獲得良好的阻氣性。再者，胺甲酸乙酯鍵的凝聚力係由氫鍵所構成，若暴露於浸透性高之醇系溶媒，則鍵解離而變得容易膨脹。其結果，能夠使保護層之接著力下降，而以保護層為始簡單地將膜剝離。作為前述醇系溶劑可列舉：乙醇、2-丙醇、1-甲氧基-2丙醇等。這些溶劑之溶解參數SP值(Solubility parameter)為9至13，一般的胺甲酸乙酯樹脂之SP值為接近於10左右，故而容易混合、膨脹。特別是1-甲氧基-2丙醇之SP值與胺甲酸乙酯為幾乎相同的10左右，故而適合。

【0067】 本發明中，較佳為將胺甲酸乙酯樹脂中之芳香族或是芳香脂肪族二異氰酸酯之比例設為異氰酸酯成分100莫耳%中為50莫耳%以上(50莫耳%至100莫耳%)的範圍。芳香族或是芳香脂肪族二異氰酸酯之合計量的比例較佳為60莫耳%至100莫耳%，更佳為70莫耳%至100莫耳%，進而佳為80莫耳%至100莫耳%。若芳香族或是芳香脂肪族二異氰酸酯之合計量的比例未達50莫耳%，則有無法獲得良好的阻氣性的可能性。

【0068】 就利用凝聚力來提升阻隔性之觀點看來，本發明中所使用之胺甲酸乙酯樹脂之玻璃轉移溫度(Tg)較佳為10°C以上，更佳為20°C，進而佳為30°C以上。再者，為了提高密合力及相對於醇系溶媒的膨脹性，玻璃轉移溫度(Tg)較佳為140°C以下，更佳為130°C以下，進而佳為120°C以下。若Tg為上述範圍外，則有時無法達成凝聚力與柔軟性、膨脹性兩者功效，使阻隔性或是密合性呈不良，進而無法獲得浸漬於醇系溶媒所帶來的易剝離。

【0069】 本發明中，較佳為將保護層之附著量設為0.10(g/m²)至0.40(g/m²)。藉此，能夠在塗敷中均勻地控制保護層，故而結果成為塗敷不均性及缺陷

少之膜。再者，提升保護層本身之凝聚力，無機薄膜層-保護層間之密合性亦變得強固。保護層之附著量較佳為 $0.13(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上，更佳為 $0.16(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上，進而佳為 $0.19(\text{g}/\text{m}^2)$ 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，進而佳為 $0.31(\text{g}/\text{m}^2)$ 以下。若保護層之附著量超過 $0.400(\text{g}/\text{m}^2)$ ，雖阻氣性提升，但保護層內部之凝聚力不充分，再者保護層之均勻性亦下降，故而有時在塗敷外觀上產生不均性及缺陷，且無法充分展現阻氣性、接著性。另一方面，若保護層之膜厚未達 $0.10(\text{g}/\text{m}^2)$ ，則有無法獲得充分的阻氣性及層間密合性。

【0070】 保護層用樹脂組成物之塗敷方式只要為塗敷於膜表面而形成層之方法則無特別限定。可採用例如：凹版塗布、逆輥塗布、線棒塗布、模塗布等的通常之塗布方法。

【0071】 於形成保護層時，較佳為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°C 至 190°C ，更佳為 130°C 至 185°C ，進而佳為 150°C 至 180°C 。若乾燥溫度未達 110°C ，則於保護層產生乾燥不足、或未進行保護層之造膜而使凝聚力及耐水接著性下降，結果有使阻隔性或阻絕性下降之虞。另一方面，若乾燥溫度超過 190°C ，則有對膜施加過多熱而使膜變脆或使穿刺強度下降，或是收縮而使加工性變差之虞。特別是在 150°C 以上(較佳為 160°C 以上)進行乾燥，藉此使保護層之造膜有效地進行，使保護層之樹脂與無機薄膜層中之接著面積變得更大故而能夠提高耐水接著性。保護膜若在塗布後立刻以 90°C 至 110°C 之較低溫條件先使溶媒揮發，之後再以 150°C 以上進行乾燥，則能獲得均勻之膜故而特佳。再者，不同於乾燥而盡可能地在低溫領域施予追加的熱處理亦促使保護層之造膜進行，進而加強功效。

【0072】 [包裝材料]

本發明之層合積層體中，需要使用被稱為密封劑層之熱封性樹脂層。熱封性樹脂層通常被設置在無機薄膜層上，亦有時被設置在基材膜層之外側(披覆層形成面之相反側之面)。熱封性樹脂層之形成通常係藉由擠出層合法或乾式層合法來進行。作為形成熱封性樹脂層之熱塑化性聚合物，只要能夠充分展現密封接著性即可，可使用：HDPE(High Density Polyethylene；高密度聚乙烯)、LDPE(Low Density Polyethylene；低密度聚乙烯)、LLDPE (Linear Low Density Polyethylene；線性低密度聚乙烯)等的聚乙烯樹脂類、聚丙二醇樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯- α -烯烴無規共聚物、離子聚合物樹脂等。當中，就耐久性、密封強度、價格等方面而言，特佳為汎用性高之LLDPE或是聚丙二醇樹脂。密封劑層之厚度較佳為20 μ m至100 μ m，進而佳為30 μ m至90 μ m，更佳為40 μ m至80 μ m。若厚度薄於20 μ m，則有無法獲得充分的密封強度、或無韌性而不易操作的可能性。另一方面，若厚度超過100 μ m，則除了韌性強使作為袋之操作性下降之外，亦有價格高昂之虞。

【0073】 [接著劑層]

本發明中所使用之接著劑層可使用汎用的層合用接著劑。可使用例如：以聚(酯)胺甲酸乙酯系、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、(改質)聚烯烴系、聚丁二烯系、蠟系、酪蛋白系等為主成分的(無)溶劑型、水性型、熱熔融型之接著劑。當中，若考量能耐受蒸煮處理之耐濕熱性、以及能追隨各基材之尺寸變化的柔軟性，則較佳為胺甲酸乙酯系或是聚酯系。作為上述接著劑層之積層方法可以以下例如：直接凹版塗布法、逆凹版塗布法、輕觸塗布法(kiss coating)、模塗布法、輥塗布法、浸塗法、刀塗布法、噴霧塗布法、噴流式塗布法(fountain coating)

、其他方法進行塗布，且於濕熱處理後亦展現充分的接著性，故而乾燥後之塗敷量較佳為 $1\text{ g}/\text{m}^2$ 至 $8\text{ g}/\text{m}^2$ 。更佳為 $2\text{ g}/\text{m}^2$ 至 $7\text{ g}/\text{m}^2$ ，進而佳為 $3\text{ g}/\text{m}^2$ 至 $6\text{ g}/\text{m}^2$ 。若塗敷量未達 $1\text{ g}/\text{m}^2$ ，則不易在全面進行貼合，接著力下降。再者，若超過 $8\text{ g}/\text{m}^2$ 以上，則在膜之完全的硬化上花費時間，且容易殘留未反應物，使接著力下降。

【0074】進而，本發明之積層膜亦可在無機薄膜層或基材膜層與熱封性樹脂層之間、或者是在無機薄膜層或基材膜層與熱封性樹脂層之外側積層至少1層以上的印刷層或其他塑膠基材及／或紙基材。

【0075】作為形成印刷層之印刷油墨，可較佳地使用水性及溶媒系之含樹脂之印刷油墨。作為此處印刷油墨所使用之樹脂係例示有丙烯酸系樹脂、胺甲酸乙酯系樹脂、聚酯系樹脂、氯化乙烯系樹脂、乙酸乙烯酯共聚樹脂及這些的混合物。印刷油墨亦可含有：抗靜電劑、光線阻斷劑、紫外線吸收劑、塑化劑、增滑劑、填料、著色劑、穩定劑、潤增滑劑、消泡劑、交聯劑、耐黏連劑、抗氧化劑等的公知之添加劑。作為用以設置印刷層之印刷方法並無特別限定，可使用平版印刷法、凹版印刷法、網版印刷法等公知之印刷方法。印刷後之溶媒的乾燥可使用熱風乾燥、熱輥乾燥、紅外線乾燥等公知之乾燥方法。

【0076】就展現良好的阻氣性之方面而言，本發明之積層體在 $90^\circ\text{C}\times 30$ 分鐘煮沸處理前後的 $23^\circ\text{C}\times 65\%\text{RH}$ 條件下之氧穿透度都較佳為 $20\text{ ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ 以下。進而，藉由控制前述無機薄膜層成分、附著量，能夠設成較佳為 $15\text{ ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ 以下，更佳為 $10\text{ ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ 以下。若氧穿透度超過 $20\text{ ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ ，則不易對應於要求高阻氣性之用途。另一方面，若蒸煮處理前後之氧穿透度都未達 $1\text{ ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ ，雖阻隔性能優異，但殘留溶劑不易穿透至袋之外側，而

有使朝內容物之移行量相對地增加之虞，故而較不佳。氧穿透度之較佳下限為 $1\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ 以上。

【0077】本發明之積層體在 $90^\circ\text{C}\times 30$ 分鐘煮沸處理前後的 $23^\circ\text{C}\times 65\%\text{RH}$ 條件下之層合強度都較佳為 $1.5\text{N}/15\text{mm}$ 以上，更佳為 $1.8\text{N}/15\text{mm}$ 以上，進而佳為 $2.0\text{N}/15\text{mm}$ 以上。若層合強度未達 $1.5\text{N}/15\text{mm}$ ，則因彎曲負擔或液體之內容物而產生剝離，而有使阻隔性劣化、或讓內容物漏出之虞。進而，亦有阻絕性惡化之虞。

【0078】本發明之積層體之在浸漬於作為醇系溶媒之1-甲氧基-2-丙醇 $40^\circ\text{C}\times 72$ 小時後的層合強度較佳為 $1.0\text{N}/15\text{mm}$ 以下，更佳為 $0.9\text{N}/15\text{mm}$ 以下，進而佳為 $0.8\text{N}/15\text{mm}$ 以下。若層合強度為 $1.0\text{N}/15\text{mm}$ ，則不易自層合積層體容易地進行剝離，而有回收性差的懸念。此外，藉由提高浸漬時之溫度或加長時間，可期待層合強度進一步地下降，而可更簡單地進行剝離。

【0079】本發明中之溶劑浸漬時的較佳溫度為 10°C 至 60°C ，更佳為 15°C 至 55°C ，進而佳為 20°C 至 50°C 。若溫度低於 10°C ，則溶媒不易浸漬於積層體，而有不容易進行剝離之虞。另一方面，於溫度高於 60°C 的情況，則1-甲氧基-2-丙醇會被促進揮發，而有浸漬液減少之虞，就經濟性、安全性之方面而言亦較不佳。

【0080】本發明中之溶劑浸漬時的濕度並無特別限定，在一般的環境下較佳為 $10\%\text{RH}$ 至 $80\%\text{RH}$ ，更佳為 $15\%\text{RH}$ 至 $75\%\text{RH}$ ，進而佳為 $20\%\text{RH}$ 至 $70\%\text{RH}$ 。為了作出未達 $10\%\text{RH}$ 或是大於 $80\%\text{RH}$ 的濕度環境，需要調濕設備，而有管理及處理費用增加之虞。

【0081】本發明中之較佳的溶劑浸漬時間為12小時至72小時。更佳為24小

時至60小時，進而佳為36小時至48小時。若浸漬時間少於12小時，則不易使溶媒充分浸透至積層體，而有無法容易進行剝離之虞。另一方面，若超過72小時，則處理時間變得過長，而有就效率方面而言難稱為是有效的方法之虞。

【0082】 本發明之積層體的回收PET(Polyethylene terephthalate；聚對苯二甲酸乙二酯)樹脂相對於積層體總重量的比率(稱為回收比率)較佳為3%以上。更佳為5%以上，進而佳為10%以上。若回收比率少於3%，則回收樹脂使用率少，而有難以稱為環境負擔小之膜之虞。

【0083】 由上述內容看來，本發明之層合積層體可提供一種使用回收材料，且在嚴苛的濕熱處理後仍阻隔性及接著性優異，並且使積層膜簡單地自層合積層體剝離且回收性優異之膜。

[實施例]

【0084】 繼而，利用實施例進而詳細說明本發明，但本發明並不受於以下之例所限定。此外，膜的評價係藉由下述測定法進行。

【0085】 (1)原料樹脂及構成膜之樹脂的極限黏度(IV)

將試料在130°C下進行一整天真空乾燥後，將之粉碎或切斷，再將其精秤出80mg，並於苯酚／四氯乙烷＝60／40(體積比)之混合溶液在80°C下進行加熱溶解30分鐘。在80°C下加熱溶解後，冷卻至常溫為止，而在量瓶內添加以前述比例所調配之混合溶媒至20ml後，在30°C下進行測定(單位：dl／g)。極限黏度之測定係使用奧士華黏度計。

【0086】 (2)原料聚酯及構成膜之聚酯中所含的對苯二甲酸及間苯二甲酸成分之含有率

使原料聚酯樹脂或聚酯膜溶解於將氯仿D(Yurisoppu公司製造)與三氟乙酸

D1(Yurisoppu公司製造)以10：1(體積比)混合之溶媒，而調配出試料溶液。之後，使用NMR(Nuclear Magnetic Resonance)裝置(Varian公司製造的核磁共振分析器：GEMINI-200)，將調配之試料溶液以溫度23°C、積算次數64次的測定條件來測定試料溶液之質子的NMR。NMR測定中，係算出特定的質子之峰值強度，而算出酸成分100莫耳%中之對苯二甲酸成分及間苯二甲酸成分的含有率(莫耳%)。

【0087】 (3)基材膜之厚度

依據JIS K7130-1999 A法，使用千分表進行測定。

【0088】 (4)無機薄膜層之組成、膜厚

關於實施例、比較例中所得之積層膜(薄膜積層後)，係使用螢光X射線分析裝置(Rigaku股份有限公司製造的「ZSX100e」)，藉由預先製作的檢量線來測定膜厚組成。此外，作為激發X射線管之條件係設為50kV、70mA。

【0089】 (5)保護層之附著量

各實施例及比較例中，將於基材膜上積層有保護層之階段所得之各積層膜設為試料，自該試料切出100mm×100mm之試驗片，利用二甲基甲醯胺進行保護層之拭除，而自拭除前後之膜的質量變化來算出附著量。

【0090】 (6)保護層之表面自由能

關於在實施例、比較例中所得之積層膜，係以接觸角計(模型：CAM200、販賣公司：Altech ALT股份有限公司、製造公司：芬蘭KSV Instrumemts公司)滴附水及二碘甲烷，來測定該積層膜之接觸角。接觸角係滴附水而讀取5秒後之值。解析軟體係使用FAMAS(協和界面科學股份有限公司)。測定、解析的詳細條件顯示如下。

溫度、濕度：23°C、65%

測定方法：座滴法($\theta/2$ 法)

滴液之大小：5.0 μ L(水)、1.5 μ L(二碘甲烷)

針之粗度：22G、內徑0.4mm

接著使用所得之接觸角 θ 之值，藉由Owens-Wendt法算出表面自由能。

首先，若表面自由能 γ_i 為非極性之分散力成分 γ^d 極性之氫鍵性之成分 γ^h 所構成，則假定為下式成立在假想之AB界面上。

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^h$$

接著，關於A、B間之界面張力 γ_{AB} ，係假定為成立擴張Fowkes模型(以分子間力之分散力與極性力之貢獻來表示變小的界面張力之貢獻)的下式。

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2(\gamma_A^d \gamma_B^d)^{1/2} - 2(\gamma_A^h \gamma_B^h)^{1/2}$$

關於此，就液體L與固體S之情況，若與Young式組合則下式成立。

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_A^d \gamma_B^d)^{1/2} + 2(\gamma_A^h \gamma_B^h)^{1/2}$$

表面自由能之成分值為已知之液體(水及二碘甲烷)，測定 θ ，就其來解聯立方程式，求出固體之表面自由能。

【0091】[層合積層體a之製作]

於實施例、比較例中所得之積層膜之保護層面，以80°C乾燥處理後的厚度成為3 μ m之方式塗布聚胺甲酸乙酯系接著劑(東洋摩頓股份有限公司製造的TM569)後，將直鏈狀低密度聚乙烯膜(東洋紡公司製造的L4102，厚度40 μ m，稱為LL)在加熱至60°C之金屬輥上進行乾式層合，在40°C下實施4日的老化，藉此獲得評價用之層合阻氣性積層體(以下亦有時稱為「層合積層體a」)。

【0092】[層合積層體b之製作]

於實施例、比較例中所得之積層膜之保護層面，以80°C乾燥處理後的厚度

成為3 μ m之方式塗布聚胺甲酸乙酯系接著劑(東洋摩頓股份有限公司製造的TM569)後,將無延伸聚丙二醇膜(東洋紡公司製造的P1176,厚度70 μ m,稱為CPP)在加熱為60°C之金屬輥上進行乾式層合,在40°C下實施4日的老化,藉此獲得評價用之層合阻氣性積層體(以下亦有時稱為「層合積層體b」)。

【0093】 (7) 氧穿透度之評價方法

關於以上述 [層合積層體之製作]所製作之層合積層體,係依據JIS-K7126 B法,使用氧穿透度測定裝置(MOCON公司製造的「OX-TRAN(註冊商標)1/50」),在溫度23°C、濕度65%RH之氛圍下測定常態的氧穿透度。此外,氧穿透度之測定係使氧自層合積層體之基材膜側朝熱封性樹脂層側穿透之方向來進行。另一方面,針對以上述[層合積層體之製作]所製作之層合積層體,在90°C的熱水中進行保持30分鐘之濕熱處理,再於40°C下進行乾燥1日(24小時),關於所得之濕熱處理後的層合積層體亦與上述同樣地測定氧穿透度(煮沸後)。

【0094】 (8) 煮沸前後層合強度之評價方法

將上述所製作之層合積層體切出寬度15mm、長度200mm作為試驗片,在溫度23°C、相對濕度65%之條件下,使用Tensilon萬能材料試驗機(東洋Baldwin公司製造的「TensilonUMT-II-500型」),測定層合強度(處理前)。此外,層合強度之測定係將拉伸速度設為200mm/分,來測定以剝離角度90度將實施例及比較例中所得之各積層膜的積層膜層與熱封性樹脂層剝離後的強度。

另一方面,針對上述所製作之層合積層體,在實施保持在溫度90°C之加壓熱水中之煮沸處理30分鐘後,立刻自所得之蒸煮處理後之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(煮沸處理後)。

【0095】 (9) 1-甲氧基-2-丙醇浸漬後層合強度之評價方法

針對上述所製作之層合積層體，在溫度 $23^{\circ}\text{C}\times 65\%\text{RH}$ 或是 $40^{\circ}\text{C}\times 15\%\text{RH}$ 的任一環境下實施浸漬於1-甲氧基-2-丙醇(和光製藥)中之處理24小時或是48小時後，立刻自所得之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(浸漬後)。

【0096】 (10)1-甲氧基-2-丙醇浸漬後之易剝離性評價

將以上述(9)之條件浸漬後之層合積層體扯離時，將能以手簡單地將積層膜與密封劑層剝離者設為○，將無法剝離者設為×

【0097】 (11)回收比率之算出

針對上述所製作之層合積層體，係將聚酯積層膜之比重設為1.4，將密封直鏈狀低密度聚乙烯膜之比重設為0.92，將無延伸聚丙二醇膜之比重設為0.91，以重量%來算出回收PET樹脂相對於層合積層體之總重量的使用量。

【0098】 以下表記本實施例及比較例中所使用之塗敷液的細節。此外，在實施例1至實施例11、以及比較例1至比較例4中使用，並示於表1。

【0099】 [碳二亞胺系交聯劑(A)]

準備市售之日清紡公司製造「CARBODILITE(註冊商標)SV-02」，固形物40%)作為碳二亞胺系交聯劑。

[具有噁唑啉基之樹脂(B)]

準備市售之含水溶性噁唑啉基的丙烯酸酯(日本觸媒公司製造的「Epocros(註冊商標)WS-300」，固形物10%)作為具有噁唑啉基之樹脂。該樹脂之噁唑啉基量為 7.7mmol/g 。

【0100】 [丙烯酸樹脂(C)]

準備市售之丙烯酸酸酯共聚物的25質量%乳液(Nichigo-Mowinyl股份有限

公司製造的「Mowinyl(註冊商標)7980」作為丙烯酸樹脂。

【0101】 [胺甲酸乙酯樹脂(D)]

準備市售之聚酯胺甲酸乙酯樹脂之分散體(三井化學公司製造的「TAKELAC(註冊商標)W605」，固形物30%)作為胺甲酸乙酯樹脂。利用DSC(Differential scanning calorimetry；微差掃描熱量法)所測定之玻璃轉移溫度(Tg)為100°C。再者，藉由¹H-NMR所測定之芳香族或是芳香脂肪族二異氰酸酯相對於異氰酸酯成分全體的比例為55莫耳%。

[矽烷耦合劑(E)]

準備市售之信越化學公司製造的「(註冊商標)KBM903」，固形物100%)作為矽烷耦合劑。使用時以水稀釋成為2%水溶液。

【0102】 [胺甲酸乙酯樹脂(F)]

準備市售之聚酯胺甲酸乙酯樹脂之分散體(三井化學公司製造的「TAKELAC(註冊商標)WPB341」，固形物30%)作為胺甲酸乙酯樹脂。以DSC所測定之玻璃轉移溫度(Tg)為130°C。再者，藉由¹H-NMR所測定之芳香族或是芳香脂肪族二異氰酸酯相對於異氰酸酯成分全體的比例為85莫耳%。

【0103】 [胺甲酸乙酯樹脂(G)]

準備市售之聚酯胺甲酸乙酯樹脂之分散體(DIC公司製造的「AP201」，固形物23%)作為胺甲酸乙酯樹脂。以DSC所測定之玻璃轉移溫度(Tg)為10°C。再者，藉由¹H-NMR所測定之芳香族或是芳香脂肪族二異氰酸酯相對於異氰酸酯成分全體的比例為100莫耳%。

【0104】 [阻氣性乙烯醇系樹脂(H)]

將市售之水溶性乙烯醇樹脂(日本合成化學公司製造的「Nichigo G-Polymer(

註冊商標)OKS-8049」，粉末)溶解於水，而準備固形物5%之水溶液作為具有阻氣性之乙烯醇系樹脂。

【0105】 [阻氣性保護層溶液(塗敷液6)]

將四乙氧基矽烷以0.02mol／L之鹽酸水解後的溶液以重量比成為SiO₂／PVA＝60／40的比例來添加於皂化度99%、聚合度2400之聚乙烯醇樹脂(PVA；Polyvinyl Alcohol)的5重量%水溶液，成為阻氣性保護層溶液(塗敷液6)。

【0106】 [披覆層所使用之塗敷液1]

以下述調配比率混合各材料，而製作塗敷液(披覆層用樹脂組成物)。

水	54.40質量%
異丙醇	25.00質量%
含噁唑啉基之樹脂(A)	15.00質量%
丙烯酸樹脂(B)	3.60質量%
胺甲酸乙酯樹脂(C)	2.00質量%

【0107】 [披覆層所使用之塗敷液2]

以下述調配比率混合各材料，而製作塗敷液(披覆層用樹脂組成物)。

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%
胺甲酸乙酯樹脂(F)	8.00質量%
矽烷耦合劑(E)	7.10質量%

【0108】 [保護層之塗敷所使用之塗敷液3]

混合下述塗劑，而製作塗敷液3。

水	30.00質量%
異丙醇	30.00質量%
胺甲酸乙酯樹脂(F)	40.00質量%

【0109】 [保護層之塗敷所使用之塗敷液4]

混合下述塗劑，而製作塗敷液4。

水	17.83質量%
異丙醇	30.00質量%
胺甲酸乙酯樹脂(G)	52.17質量%

【0110】 [保護層之塗敷所使用之塗敷液5]

混合下述塗劑，而製作塗敷液5。

水	20.00質量%
異丙醇	10.00質量%
阻氣性乙烯醇系樹脂(H)	70.00質量%

【0111】 [保護層之塗敷所使用之塗敷液7]

混合下述塗劑，而製作塗敷液7。

水	30.00質量%
異丙醇	30.00質量%
胺甲酸乙酯樹脂(D)	40.00質量%

【0112】 [保護層之塗敷所使用之塗敷液8]

混合下述塗劑，而製作塗敷液8。

水	22.00質量%
異丙醇	30.00質量%

丙烯酸樹脂(C) 48.00質量%

【0113】 以下表記各實施例及比較例中所使用之積層膜之製作方法。此外，在實施例1至實施例11、及比較例1至比較例4所使用，並顯示於表1。

【0114】 (自寶特瓶所回收之聚酯樹脂之調整)

自飲料用寶特瓶沖洗掉殘留的飲料等之雜質後，將粉碎而得之小碎片利用擠出機進行熔融，以篩孔尺寸由粗到細之方式改變過濾器而進行2次過濾去除掉更細的雜質，在第3次以50 μ m的最小之篩孔尺寸的過濾器進行過濾去除，獲得聚酯再生原料。所得之樹脂的構成以莫耳%計為對苯二甲酸／間苯二甲酸／／乙二醇＝97.0／3.0／／100(莫耳%)，樹脂之極限黏度為0.70dl／g。將該再生原料作為聚酯A。

【0115】 (基材膜之製作)

製作由對苯二甲酸／／乙二醇＝100／／100(莫耳%)所構成之極限黏度0.62dl／g的聚對苯二甲酸乙二酯樹脂作為聚酯B，製作於聚酯B含有0.3%之平均粒徑1.5 μ m之不定形氧化矽的母料之聚酯作為聚酯C。各原料係在33Pa的減壓下、於125°C進行乾燥8小時。將這些聚酯以成為A／B／C＝70／20／10(重量比)之方式進行混合後的材料投入至單軸擠出機。自擠出機到熔線、過濾器及T字模為止以使樹脂之溫度成為280°C的方式來進行溫度設定。然而，自擠出機之螺桿的壓縮部之起始點到30秒的期間係以樹脂之溫度成為305°C的方式進行設定，之後再次成為280°C。

【0116】 使自T字模擠出之熔融物在冷卻輥密合作為未延伸片，以將該未延伸片接著加熱至118°C之具有圓周速率差之輥於縱向延伸1.41倍延伸(MD1)，進而以加熱至128°C之具有圓周速率差之輥於縱向延伸2.92倍(MD2)。將該縱延

伸後之片引導至拉幅機，而於膜之單面藉由噴流棒塗布法塗敷上述塗敷液1。使之乾燥並引導至拉幅機，在121°C預熱後，於131°C下橫向延伸4.3倍。接著，作為熱固定係在180°C、無鬆弛(0%)下進行2.5秒(TS1)後，接著在231°C、鬆弛5%下進行3.0秒(TS2)後，再接著於222°C、無鬆弛下2.5秒(TS3)。接著，在相同拉幅機內，於120°C下進行6.0秒的冷卻，最後以捲繞器進行捲取，藉此獲得厚度12 μ m的雙軸延伸聚酯膜。

【0117】除了在調配各實施例及比較例記載之基材膜層時，如表1所示般來改變樹脂A/B/C的調配量或構成披覆層、保護層之塗敷液以外，都同樣地製作積層膜，並實施評價。

【0118】以下表記各實施例及比較例中所使用之無機薄膜層的製作方法。此外，在實施例1至實施例11、及比較例1至比較例4中所使用，並示於表1。

(無機薄膜層M-1之形成)

於基材膜層上進行氧化鋁之蒸鍍作為無機薄膜層M-1。將氧化鋁朝基材膜層蒸鍍之方法係將膜設置於連續式真空蒸鍍機之捲出側，透過冷卻金屬滾筒使之移動來捲取膜。此時，將連續式真空蒸鍍機減壓至 10^{-4} Torr以下，並自冷卻滾筒之下部於氧化鋁製坩堝裝填純度99.99%的金屬鋁，使金屬鋁加熱蒸發，將氧供給至該金屬鋁之蒸氣中使之進行氧化反應並附著沉積於膜上，形成厚度10nm的氧化鋁膜。

【0119】(無機薄膜層M-2之形成)

於基材膜層上以電子束蒸鍍法形成二氧化矽與氧化鋁之複合氧化物層作為無機薄膜層M-2。作為蒸鍍源係使用3mm至5mm左右的粒子狀SiO₂(純度99.9%)與Al₂O₃(純度99.9%)。如此一來所得之膜(無機薄膜層/含披覆層之膜)中之無機

薄膜層($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合氧化物層)的膜厚為13nm。再者，該複合氧化物層之組成為 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (質量比)=60/40。

【0120】 (塗敷液朝蒸鍍膜之塗敷(保護層之積層))

藉由凹版輥塗法，將上述調配之塗敷液塗布於所得之蒸鍍膜的無機薄膜層上，在110°C下預備乾燥後，於180°C下進行主要乾燥，獲得保護層。乾燥後之塗布量為0.30g/m²(Dry)。之後，實施40°C2日期間的後加熱處理。在各實施例、比較例中係如表1所示般改變構成保護層之塗敷液。

【0121】 如上述般，製作出於基材膜之上具備有(披覆層)/無機薄膜層/保護層之積層膜。由所得之積層膜製作層合積層體，並實施評價。將結果示於表1。

【0122】 [表1]

	評價項目																		
	基材膜		披覆層				無機薄膜層				保護層		層合積層體	層合積層體 A				易剝離性	回收膜使用比率[wt%]
			種類		附著量 [g/m ²]	種類	厚度 [nm]	氧穿透度		層合強度									
寶特瓶回收樹脂含有率 [wt%]	厚度 [μm]																		
實施例 1	10	12	-	-	M-2	13	塗敷液 4	0.30	a	50	10	16	7.4	6.4	40℃×48h	0.6	○	3	
實施例 2	50	12	-	-	M-2	13	塗敷液 4	0.30	a	50	8	14	6.8	6.8	40℃×48h	0.7	○	16	
實施例 3	70	12	-	-	M-2	13	塗敷液 4	0.30	a	50	9	15	7.6	6.9	40℃×48h	0.6	○	22	
實施例 4	80	12	-	-	M-2	13	塗敷液 3	0.30	a	56	5	6	3.2	2.8	40℃×48h	0.3	○	25	
實施例 5	80	12	-	-	M-2	13	塗敷液 7	0.30	a	49	10	13	2.7	3.0	40℃×48h	0.2	○	25	
實施例 6	80	12	塗敷液 1	0.03	M-2	13	塗敷液 4	0.30	a	50	9	10	7.0	6.0	40℃×48h	0.6	○	25	
實施例 7	80	12	-	-	M-1	10	塗敷液 3	0.30	a	56	5	5	6.5	4.5	40℃×48h	0.5	○	25	
實施例 8	80	12	塗敷液 2	0.04	M-2	13	塗敷液 4	0.30	a	50	8	8	4.0	6.2	40℃×48h	0.5	○	25	
實施例 9	80	12	-	-	M-2	13	塗敷液 4	0.30	b	50	9	12	8.0	7.2	40℃×48h	0.5	○	17	
實施例 10	80	12	-	-	M-2	13	塗敷液 4	0.30	a	50	9	12	8.0	7.2	23℃×48h	0.6	○	17	
實施例 11	80	12	-	-	M-2	13	塗敷液 4	0.30	a	50	9	12	8.0	7.2	23℃×24h	0.8	○	17	
比較例 1	0	12	-	-	M-2	10	塗敷液 5	0.30	a	56	1	7	2.0	0.0	40℃×48h	1.8	×	0	
比較例 2	0	12	-	-	M-1	10	塗敷液 6	0.30	a	60	1	2	9.7	6.3	40℃×48h	3.0	×	0	
比較例 3	80	12	-	-	M-2	10	塗敷液 8	0.30	a	43	8	8	1.9	0.3	40℃×48h	0.5	○	25	
比較例 4	80	12	-	-	M-2	10	-	-	a	73	20	20	8.0	7.3	40℃×48h	1.5	×	25	

[產業可利用性]

【0123】根據本發明，發現藉由將環境負擔少之源自寶特瓶的聚酯樹脂用於基材，而成為具有相對於無機薄膜層而柔軟、接著性優異之特定的披覆層或是特定的阻隔保護層之構成體，能夠提升處理前之阻氣性，且在嚴苛的濕熱處理後亦能維持其阻隔性及接著性。進而，發現利用若浸漬於特定之溶媒則使保護層溶解之特性，能將積層膜簡單地自層合積層體剝離，而完成本發明。本發明之層合積層體係加工步驟少且能輕易製造，且回收性亦優異，故而能夠提供經濟性與生產穩定性兩者優異，且具均質的特性之阻氣性膜。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種層合積層體，係於基材膜之單面具有無機薄膜層，且於前述無機薄膜層上具有保護層之積層膜的單面積層密封劑層而成，前述層合積層體滿足下述(a)至(d)：

(a)前述基材膜含有 10 重量%以下的自寶特瓶所回收之聚酯樹脂；

(b)前述積層膜之保護層含有胺甲酸乙酯樹脂，且保護層表面之表面自由能為 45mN/m 至 60mN/m ；

(c) 前述層合積層體之層合強度為 $1.5\text{N}/15\text{mm}$ 以上，且在浸漬於 1-甲氧基-2-丙醇 $40^\circ\text{C}\times 72$ 小時後之層合強度為 $1.0\text{N}/15\text{mm}$ 以下；以及

(d) 前述層合積層體在 $90^\circ\text{C}\times 30$ 分鐘煮沸殺菌處理後之層合強度為 $1.5\text{N}/15\text{mm}$ 以上。

【請求項2】 如請求項 1 所記載之層合積層體，其中前述保護層所含有之胺甲酸乙酯樹脂含有芳香族成分或是芳香脂肪族成分作為構成成分。

【請求項3】 如請求項 1 所記載之層合積層體，其中在前述基材膜層與無機薄膜層之間具有披覆層，前述披覆層含有具有噁唑啉基或碳二亞胺基之樹脂作為構成成分。

【請求項4】 如請求項 2 所記載之層合積層體，其中在前述基材膜層與無機薄膜層之間具有披覆層，前述披覆層含有具有噁唑啉基或碳二亞胺基之樹脂作為構成成分。

【請求項5】 如請求項1至4中任一項所記載之層合積層體，其中前述無機薄膜層為氧化鋁層或是氧化矽與氧化鋁之複合氧化物之層。