

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B32B 27/36 (2006.01)

B29C 55/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03804385.8

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100537230C

[22] 申请日 2003.2.10 [21] 申请号 03804385.8
[30] 优先权

[32] 2002.2.21 [33] JP [31] 44517/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/001384 2003.2.10

[87] 国际公布 WO2003/070460 日 2003.8.28

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.20

[73] 专利权人 帝人株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 吉田哲男 市桥哲夫

[56] 参考文献

US5701002A 1997.12.23

JP760926A 1995.3.7

JP5104618A 1993.4.27

JP7237283A 1995.9.12

审查员 李亚原

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 郭煜 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

多层聚酯薄膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及具有下述特征的多层聚酯薄膜：包含聚酯 A 的层 A 与包含聚酯 B 的层 B 交互配置，层 A 作为两侧的最表层，在该多层聚酯薄膜中，聚酯 A 的熔点比 B 的熔点高 15℃或以上；层 A 具有取向结构，层 B 基本上具有非取向结构；层 A 和层 B 的总厚度比(a/b)为 0.01-3；上述薄膜的面内断裂强度的最大值为 50MPa 或以下，且最大值与最小值的差为 20MPa 或以下，及其制备方法。上述薄膜的面内断裂强度的各向同性、透明性优异，厚度不均匀性少、成形加工性优异。

1. 多层聚酯薄膜, 所述多层聚酯薄膜中层 A 与层 B 交互配置, 以层 A 作为两侧的最表层, 其特征在于:

(1) 层 A 由聚酯 A 形成, 层 B 由聚酯 B 形成, 聚酯 B 由二羧酸单元和二醇单元构成, 二羧酸单元的 80 ~ 95% 摩尔为对苯二甲酸单元, 其他二羧酸单元为 5 ~ 20 % 摩尔的萘二甲酸单元, 二醇单元的至少 80% 摩尔为乙二醇单元, 其他二醇单元为至少一种选自二甘醇单元、1,4-环己烷二甲醇单元和新戊二醇单元的二醇单元;

(2) 聚酯 A 的熔点比聚酯 B 的熔点高 15℃ 以上;

(3) 层 A 为具有取向结构的层, 层 B 为基本上具有非取向结构的层;

(4) 层 A 的总厚度 a 与层 B 的总厚度 b 之比 a/b 为 0.03-2;

(5) 多层聚酯薄膜的面内断裂强度的最大值为 50MPa 以下, 且最大值与最小值的差为 20MPa 以下。

2. 权利要求 1 的薄膜, 其中薄膜的厚度不均为 10% 以下。

3. 权利要求 1 的薄膜, 其中薄膜的雾度值为 10% 以下。

4. 权利要求 1 的薄膜, 其中薄膜由层 A/层 B/层 A 的 3 层构成。

5. 权利要求 1 的薄膜, 其中层 B 为通过热处理, 使取向结构成为基本上非取向结构的层。

6. 权利要求 1 的薄膜, 其中聚酯 B 为由对苯二甲酸单元和萘二甲酸单元构成的二羧酸单元与由乙二醇单元构成的二醇单元的聚酯。

7. 权利要求 1 的薄膜, 其中聚酯 A 的玻璃化转变温度与聚酯 B 的玻璃化转变温度的温度差的绝对值为 50℃ 以下。

8. 多层聚酯薄膜的制备方法, 该方法包括:

(1) 准备聚酯 B 和熔点比聚酯 B 的熔点高 15℃ 以上的聚酯 A, 通过共挤出制膜法使由聚酯 A 形成的层 A 与由聚酯 B 形成的层 B 交互配置, 使层 A 为两侧的最表层, 以层 A 的总厚度 a 与层 B 的总厚度 b 之比 a/b 为 0.03-2 而获得未拉伸薄膜的步骤;

(2) 将该未拉伸薄膜进行纵向和横向拉伸, 得到拉伸薄膜的步骤;

(3) 将该拉伸薄膜在比层 B 的熔点高、且比聚酯 A 的熔点低的温度

下进行热处理，之后进行热松驰，得到层 A 为具有取向结构的层，层 B 为基本上具有非取向结构的层，面内断裂强度的最大值为 50MPa 以下，且最大值与最小值的差为 20MPa 以下的多层聚酯薄膜的步骤；

其中，上述聚酯 B 由二羧酸单元和二醇单元构成，二羧酸单元的 80 ~ 95% 摩尔为对苯二甲酸单元，其他二羧酸单元为 5 ~ 20 % 摩尔的萘二甲酸单元，二醇单元的至少 80% 摩尔为乙二醇单元，其他二醇单元为至少一种选自二甘醇单元、1,4-环己烷二甲醇单元和新戊二醇单元的二醇单元。

9. 权利要求 8 的方法，其中按照纵向、横向的顺序逐次拉伸。

10. 权利要求 8 的方法，其中横向拉伸倍率 R_{TD} 与纵向拉伸倍率 R_{MD} 之比 R_{TD}/R_{MD} 为 1-1.2。

11. 权利要求 8 的方法，其中在比聚酯 B 的熔点高 5℃ 以上、且比聚酯 A 的熔点低 10℃ 以上的温度下进行热处理。

12. 权利要求 8 的方法，其中松驰率为 1-10%。

13. 权利要求 8 的方法，其中热松驰后对得到的薄膜进行冷却。

14. 由权利要求 8 的方法得到的多层聚酯薄膜。

15. 药品包装材料，该药品包装材料包含权利要求 1 的多层聚酯薄膜和被覆材料。

16. 权利要求 1 的多层聚酯薄膜在药品包装材料中的应用。

多层聚酯薄膜及其制备方法

技术领域

本发明涉及多层聚酯薄膜。更具体地说，本发明涉及成形性、加工性、耐溶剂性、尺寸稳定性、透明性等优异的多层聚酯薄膜。本发明还涉及在模制加工、轧纹整理等变形加工用途中使用的薄膜。本发明还涉及可应用于夹在保持配件上固定而使用的用途的薄膜。

背景技术

近年来，托盘、冰激凌杯等食品包装领域中使用了薄膜(也包括片材。以下相同)。另外胶囊、錠剂等 PTP 药品包装等药品包装领域也使用了薄膜。还有在家具、室内外装饰品、电气产品、汽车配件等中使用的层压成形品领域中也使用薄膜(例如薄膜与纸、木材、金属或树脂的层压成形品)。现金卡、ID 卡、信用卡等卡材料领域(例如 IC 用、磁记录用)也使用薄膜。温室等农业领域也使用薄膜。如上所述，薄膜应用于广阔的领域中。

这些材料通常不只是平面形式，还有很多是曲面、凹凸面等非平坦表面形式的产品，因此主要使用加工性、成形性优异的硬质聚氯乙烯树脂制的薄膜。但是，聚氯乙烯树脂的耐热性差，例如置于盛夏的汽车内等，接触高温时，则产品可能变形。另外聚氯乙烯树脂在使用后焚烧时，容易产生含氯有毒物质，产生环境污染的问题。

另外也使用被称为 A-PBT(商品名)的非取向聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜。但是，虽然它的成形性优异，但长时间使用时会有产生脆化现象，不透明化、拉伸度降低等问题。为了消除这些缺点，有人提出了使用非取向加热结晶的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(专利文件 1)。但是该薄膜有轧纹整理性、成形性差的缺点。

还有人提出了以 1,4-环己烷二甲醇衍生物共聚聚酯作为聚氯乙烯的代替树脂。但是，虽然由该树脂构成的薄膜的成形性在随时间变化方面具有改善效果，但是用油墨等进行印刷时，薄膜表面的聚合物会被油墨的溶剂溶解，容易使背面蹭脏，对于有机溶剂缺乏耐久性。并且加工的产品容易卷曲、变形，尺寸稳定性不够。

为解决上述课题，本发明人首先提出了由具有取向结构的聚酯层

和基本上具有非取向结构的聚酯层构成的多层聚酯薄膜(专利文件 2 和 3)。但是, 已知所述多层聚酯薄膜在成形性方面尚有改良的余地。

即, 越来越明了的是, 在制造凹凸结构的成形品时, 所述多层聚酯薄膜虽然与传统的非取向加热结晶化聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜相比成形性优异, 但成形品的形状容易出现变形。可认为所述变形起因于薄膜面内的各向同性不够, 有厚度不均匀等。

(专利文件 1)

日本特开平 8-279150 号公报

(专利文件 2)

日本特开 2002-96438 号公报

(专利文件 3)

日本特开 2002-96439 号公报

发明要解决的课题

本发明的目的在于解决这些课题, 提供可应用于例如食品包装领域、药品包装领域、层压成形领域、IC 用卡材料领域、磁记录用卡材料领域、农业领域等的薄膜。本发明的目的还在于提供不只是平面体, 还可应用于至曲面、凹凸面等非平坦面的成形加工、层压、转印的用途、加工性、成形性、耐溶剂性、尺寸稳定性、透明性优异的薄膜。特别是, 本发明的目的在于提供面内断裂强度的各向同性优异、透明性优异、厚度不均匀性少、成形性、加工性优异的薄膜及其制备方法。

本发明人发现: 面内断裂强度的最大值在规定值或以下, 且最大值和最小值的差在规定值或以下的多层聚酯薄膜形成凹凸面等非平坦面时, 其成形性、加工性优异, 从而完成了本发明。本发明人还发现: 将至少 2 种层层压, 通过热处理将一种层的取向结构制成非取向结构, 然后进行热松弛, 可有效地除去薄膜面内的变形, 获得面内各向同性优异、成形性、加工性优异的薄膜。

发明内容

本发明涉及多层聚酯薄膜, 该薄膜是层 A 与层 B 交互配置, 使层 A 作为两侧的最表层, 其特征在于:

- (1) 层 A 包含聚酯 A, 层 B 包含聚酯 B;
- (2) 聚酯 A 的熔点比聚酯 B 的熔点高 15℃或以上;
- (3) 层 A 为具有取向结构的层, 层 B 为基本上具有非取向结构的

层;

(4) 层 A 的总厚度(a)和层 B 的总厚度(b)的比(a/b)为 0.01-3;

(5) 多层聚酯薄膜的面内断裂强度的最大值为 50MPa 或以下,且最大值与最小值的差为 20MPa 或以下。

上述发明的优选的实施方式包括以下方式。

a. 薄膜的厚度不均匀性为 10%或以下的上述薄膜。

b. 薄膜的雾度值为 10%或以下的上述薄膜。

c. 薄膜由层 A/层 B/层 A 三层构成的上述薄膜。

d. 层 B 是通过热处理,使取向结构成为基本上非取向结构的层的上述薄膜。

e. 上述薄膜:其中聚酯 B 由二羧酸单元和二醇单元构成,二羧酸单元的至少 80%摩尔为对苯二甲酸单元,其他二羧酸单元为萘二甲酸单元和/或间苯二甲酸单元;二醇单元的至少 80%摩尔为乙二醇单元,其他二醇单元为至少一种选自二甘醇单元、1,4-环己烷二甲醇单元和新戊二醇单元的二醇单元。

f. 上述薄膜:其中聚酯 B 为下述单元的聚酯:由对苯二甲酸单元和萘二甲酸单元构成的二羧酸单元、由乙二醇单元构成的二醇单元。

g. 上述薄膜:其中聚酯 B 为下述单元的聚酯:由对苯二甲酸单元和间苯二甲酸单元构成的二羧酸单元、由乙二醇单元构成的二醇单元。

h. 上述薄膜:其中聚酯 B 为下述单元的聚酯:由对苯二甲酸单元构成的二羧酸单元、由乙二醇单元和 1,4-环己烷二甲醇单元构成的二醇单元。

i. 上述薄膜:其中聚酯 B 为下述单元的聚酯:由对苯二甲酸单元构成的二羧酸单元、由乙二醇单元和新戊二醇单元构成的二醇单元。

j. 聚酯 A 的玻璃化转变温度和聚酯 B 的玻璃化转变温度的温度差的绝对值为 50℃或以下的上述薄膜。

k. 包含上述薄膜和被覆材料的药品包装材料。

l. 上述薄膜在药品包装材料中的应用。

本发明包括多层聚酯薄膜的制备方法,该方法包括下述步骤:

- (1) 获得未拉伸薄膜的步骤, 该未拉伸薄膜的制法如下: 准备聚酯 B 和熔点比聚酯 B 的熔点高 15℃ 或以上的聚酯 A, 通过共挤出制膜法使包含聚酯 A 的层 A 与包含聚酯 B 的层 B 交互配置, 使层 A 为两侧的最表层, 层 A 的总厚度(a)与层 B 的总厚度(b)的比(a/b)为 0.01-3;
- (2) 将该未拉伸薄膜进行纵向和横向拉伸, 得到拉伸薄膜的步骤;
- (3) 对该拉伸薄膜进行热处理的步骤。

上述方法中优选的实施方式包括以下方式。

- a. 上述方法, 其中按照纵向、横向的顺序依次拉伸。
- b. 上述方法, 其中横向拉伸倍率(R_{TD})与纵向拉伸倍率(R_{MD})的比 R_{TD}/R_{MD} 在 1-1.2 的范围。
- c. 上述方法, 其中在比聚酯 B 的熔点高的温度、且比聚酯 A 的熔点低的温度下进行热处理。
- d. 上述方法, 其中在比聚酯 B 的熔点高 5℃ 或以上的温度、且比聚酯 A 的熔点低 10℃ 或以上的温度下进行热处理。
- e. 上述方法, 其中热处理之后再进行热松驰。
- f. 上述方法, 其中松驰率为 1-10%。
- g. 上述方法, 其中热松驰后对得到的薄膜进行冷却。
- h. 上述方法, 其中聚酯 B 由二羧酸单元和二醇单元构成, 二羧酸单元的至少 80% 摩尔为对苯二甲酸单元, 其他二羧酸单元为萘二甲酸单元和/或间苯二甲酸单元; 二醇单元的至少 80% 摩尔为乙二醇单元, 其他二醇单元为至少一种选自二甘醇单元、1,4-环己烷二甲醇单元和新戊二醇单元的二醇单元。
- i. 由上述方法得到的多层聚酯薄膜。

实施发明的最佳方式

(多层聚酯薄膜)

以下, 对本发明的多层聚酯薄膜进行详细说明。

(层构成)

本发明的多层聚酯薄膜由层 A 和层 B 交互配置。例如例举有层 A 为最表层、且层 B 为内层的 A/B/A (这里, / 表示层的构成) 形式的 3 层构成。还有 A/B/A/B/A 形式的 5 层构成, 进一步有上述顺序的 7 层、9 层、n+1 层构成等多层构成。另外, 当根据需要, 层 A 为 2 层或以

上时,可以以不同的聚酯形成1以上的层。层B为2层或以上时也同样。例如:层A由2种聚酯(A1、A2)、层B由2种聚酯(B1、B2)构成时,可以有A1/B1/A2形式的3层构成。还可以有A1/B1/A2/B2/A1形式的5层构成等。这些层构成中,优选3层、5层,特别优选3层。

(最表层)

本发明的多层聚酯薄膜中,具有取向结构的层A成为两侧的最表层。如果基本上为非取向结构的层B为最表层,则用油墨在薄膜表面印刷文字、图像等时,溶剂等会部分溶解薄膜,容易使背面蹭脏,对有机溶剂的耐久性差。另外层B为最表层,则制备薄膜时,工序中的各种辊子上容易粘附薄膜。

为了提高粘合性、提高抗静电性、提高脱模性,在不损害本发明的效果的范围内,可以对薄膜最表面的一侧或两侧进行涂层处理、电晕放电处理等表面处理。表面处理的方法举例有将聚酯系涂布剂、聚氨酯系涂布剂、丙烯酸系涂布剂等单独或混合进行涂布的方法。涂布方法例举有在薄膜制备工序内进行涂布的方法;形成卷状等薄膜产品后,由另外的工序进行涂布的方法。

(聚酯A)

本发明中,构成层A的聚酯A是可通过拉伸形成取向结构的聚酯。

聚酯A没有特别限定,优选为下述构成的聚酯:其二羧酸单元主要包括对苯二甲酸和/或2,6-萘二甲酸单元,二醇单元主要包括乙二醇单元。

该聚酯可根据需要含有例如间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,7-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、2,2-联苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等其他的羧酸单元。

另外还可以含有例如丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、聚乙二醇、聚1,4-丁二醇等其他的二醇单元。

聚酯A的具体例子可优选例举聚对苯二甲酸乙二醇酯、少量共聚第3种成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯、少量共聚第3种成分的聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯等。

(聚酯B)

构成层B的聚酯B与上述聚酯A相同,是通过拉伸形成取向结构

的聚酯。聚酯 B 具有比聚酯 A 的熔点至少低 15℃ 的熔点。聚酯 B 只要具有这样的特性，对其组成并没有特别限定。优选聚酯 B 为包含下述的共聚酯：其二羧酸单元主要由对苯二甲酸和/或 2,6-萘二甲酸单元构成。该共聚酯中的次要二羧酸单元可优选例举为聚酯 A 中作为其他二羧酸单元所例举的物质，二醇单元为聚酯 A 中作为二醇单元所例举的物质。

该共聚酯的具体例子可例举有下述 (i)-(iv) 的共聚酯。(i) 由对苯二甲酸单元和萘二甲酸单元构成的二羧酸单元、与由乙二醇单元构成的二醇单元的共聚酯。(ii) 由对苯二甲酸单元和间苯二甲酸单元构成的二羧酸单元、与由乙二醇单元构成的二醇单元的共聚酯。(iii) 由对苯二甲酸单元构成的二羧酸单元、与由乙二醇单元和 1,4-环己烷二甲醇单元构成的二醇单元的共聚酯。(iv) 由对苯二甲酸单元构成的二羧酸单元、与由乙二醇单元和新戊二醇单元构成的二醇单元的共聚酯。

优选聚酯 B 由二羧酸单元和二醇单元构成，二羧酸单元的至少 80% 摩尔为对苯二甲酸单元，其他二羧酸单元为萘二甲酸单元和/或间苯二甲酸单元；二醇单元的至少 80% 摩尔为乙二醇单元，其他二醇单元为至少一种选自二甘醇单元、1,4-环己烷二甲醇单元和新戊二醇单元的二醇单元。

进一步可优选举出下述共聚酯：二羧酸单元中，对苯二甲酸单元为 95-80% 摩尔，萘二甲酸单元为 5-20% 摩尔。

(聚酯的熔点)

本发明中的聚酯 A 的熔点比聚酯 B 的熔点高 15℃ 或以上。优选聚酯 A 的熔点比聚酯 B 的熔点高 25℃ 或以上，进一步优选高 35℃ 或以上。优选聚酯 A 的熔点在 205℃-270℃ 范围。优选聚酯 B 的熔点在 190℃-250℃ 范围。这里，熔点是指聚酯一度熔融后进行骤冷、固化，制成试样，用示差热量仪以 20℃/分钟的速度使该试样升温时的熔融吸热峰的温度。

聚酯 A 例如使用 A1、A2、A3 等多种聚酯，聚酯 B 例如使用 B1、B2 等多种聚酯时，选择聚酯 A 中熔点最低的聚酯 A_L 的熔点，比聚酯 B 中熔点最高的聚酯 B_H 的熔点至少高 15℃ 的组合。

(聚酯 A 的玻璃化转变温度)

为了获得尺寸稳定性、耐热变形性、耐卷曲性、耐辊子粘附性优异的薄膜，优选聚酯 A 的玻璃化转变温度为 30℃或以上，进一步优选 50℃或以上。这里，玻璃化转变温度是指将聚酯一度熔融，然后骤冷、固化，制成试样，用示差热量仪以 20℃/分钟的速度使该试样升温时的结构变化(比热变化)的温度。

(聚酯 A 和 B 的制备方法)

聚酯 A 和 B 可用众所周知的方法制备。其具体的例子可例举如下两种方法。第 1 是在制备聚酯的反应步骤中，使 1 种或多种二醇与 1 种或多种二羧酸酯形成性衍生物反应的方法。第 2 是使用单轴或双轴挤出机将 2 种或以上聚酯熔融混合，进行酯交换反应(再分配反应)等的方法。这些步骤中，也可以根据需要使颗粒、聚烯烃、其它各种添加剂含在聚酯中。

(取向结构)

本发明的多层聚酯薄膜具有包含具取向结构的层 A 和基本上具有非取向结构的层 B 的层压结构。

层 A 的取向结构优选通过双轴拉伸形成。层 B 的非取向结构优选通过热处理，将由双轴拉伸形成的取向结构制成基本上非取向结构。

使该层 B 为非取向结构的热处理可以在使层 B 的两面层压层 A 的状态下，以比聚酯 A 的熔点低、且比聚酯 B 的熔点高的温度进行。由此，聚酯 B 成为暂时熔融状态，层 B 的取向结构由通过双轴拉伸形成的取向结构变成基本上非取向结构。

优选使拉伸后的层 A 的热变定处理温度设定为比聚酯 A 的熔点低、且比聚酯 B 的熔点高的温度，由此可生产率良好地进行该热处理。

(层 A 的总厚度和层 B 的总厚度)

本发明的多层聚酯薄膜中，层 A 的总厚度(a)和层 B 的总厚度(b)的比(a/b)为 0.01-3，优选 0.03-2，进一步优选 0.05-1。这意味着例如层构成由 A1(厚度: a1)/B(厚度: b)/A2(厚度: a2)这 3 层构成时，总厚度比(a/b)即 $(a1 + a2)/(b)$ 为 0.01-3。层构成由 A1(厚度: a1)/B1(厚度: b1)/A2(厚度: a2)/B2(厚度: b2)/A3(厚度: a3)这 5 层构成时，总厚度比(a/b)即 $(a1 + a2 + a3)/(b1 + b2)$ 为 0.01-3。

该总厚度比(a/b)小于 0.01，则层 A 的最表层的厚度小，有在制备薄膜时厚度难以控制，层 B 容易从一部分表层露出的缺点。所得薄

膜的尺寸稳定性不够。另一方面，总厚度比超过 3，则基本上具有非晶结构的层 B 的存在比例小，薄膜的加工性、柔软性不够。因此，对薄膜进行模制加工、轧纹整理等变形加工时会出现问题。另外，难以将薄膜夹到保持配件上固定、使用。

(多层聚酯薄膜的总厚度)

本发明的多层聚酯薄膜的总厚度优选为 10-3,000 μm ，进一步优选 50-2,000 μm ，特别优选 100-1,000 μm 。多层聚酯薄膜的总厚度是指上述层 A 的总厚度(a)与层 B 的总厚度(b)的合计值(a +b)。

本发明的多层聚酯薄膜作为产品使用时，可以使用 1 张，也可以将 2 张或以上贴合层压使用。这种贴合层压的情况下，其厚度可根据层压的张数和整体厚度、使用上的要求等适当决定，优选整体厚度为 100-5,000 μm ，进一步优选 200-2,000 μm 厚度。

(断裂强度)

本发明的多层聚酯薄膜的面内断裂强度的最大值为 50MPa 或以下。优选 40MPa 或以下。断裂强度的最大值与最小值的差为 20MPa 或以下，进一步为 15MPa 或以下。断裂强度的最大值超过 50MPa，则薄膜的刚性过强，使得成形不良。断裂强度的最大值与最小值的差超过 20MPa，则薄膜面内成形性的平衡性变差，难以顺应模具进行均匀的成形。

通过使横向拉伸倍率(R_{TD})与纵向拉伸倍率(R_{MD})的比 R_{TD}/R_{MD} 为接近于 1 的值，且通过在热处理后进行热松弛，可适合制备这种面内断裂强度的最大值与最小值的差在规定值或以下的薄膜。优选在 $R_{TD}/R_{MD}=1-1.2$ 的范围进行纵横双轴拉伸。

(厚度不均匀性)

厚度不均匀性由下式计算。

$$\text{厚度不均匀性}(\%) = \{(\text{最大厚度}-\text{最小厚度})/\text{平均厚度}\} \times 100$$

厚度不均匀性为 10 或以下，优选 8%或以下。

通过实施双轴拉伸，进一步在比聚酯 A 的熔点低 10 $^{\circ}\text{C}$ 或以上的温度下实施热处理，可以制备这样的厚度不均匀性少的薄膜。为了进一步减少厚度不均匀性，优选聚酯 A 的玻璃化转变温度和聚酯 B 的玻璃化转变温度的温度差的绝对值为 50 $^{\circ}\text{C}$ 或以下。该温度差更优选 30 $^{\circ}\text{C}$ 或以下，进一步更优选 20 $^{\circ}\text{C}$ 或以下。两种聚合物的玻璃化转变温度的

差小，则可以防止拉伸时施加到各层的负荷太过不同，由此可更减少厚度不均匀性。

(雾度值)

从透明性的角度考虑，优选本发明的多层聚酯薄膜的雾度值为 10% 或以下，进一步优选 8% 或以下。雾度值超过 10%，则例如对薄膜进行印刷时，会出现难以透过薄膜看到印刷内容等问题。

为了获得上述雾度值，第一，选择聚合物。透明性高的聚合物的例子有结晶性低的共聚酯。共聚酯的具体例子如上所述。

第 2，举出制膜条件。即，本发明的薄膜必须在拉伸后，通过热处理破坏拉伸取向，形成非取向结构，但该热处理后尽量快地冷却是很重要的。未快速冷却，则非取向结构会发生结晶，形成非常白浊的薄膜。

具体的方法例举有：热处理后使其与冷却的金属辊子接触的方法等。

第 3，为了使薄膜具有润滑性而添加惰性颗粒作为润滑剂时，需要使其平均粒径为 $0.01\text{--}3\mu\text{m}$ ，相对于薄膜整体的添加量最高为 0.05% 重量。平均粒径小于 $0.01\mu\text{m}$ ，则不能提供润滑性。平均粒径超过 $3\mu\text{m}$ ，则不能获得本发明的雾度值，惰性颗粒还有可能从薄膜中脱落，因此均不优选。也不优选添加量超过 0.05% 重量。为了添加少量即可获得润滑性，惰性微粒的种类优选选择颗粒形状不极扁平的颗粒、在颗粒与树脂的界面难以出现孔隙的颗粒。虽然没有特别限制，但是例如可以优选添加 0.001–0.1% 重量的作为平均粒径 $0.01\text{--}0.1\mu\text{m}$ 的初级颗粒的凝集体的平均粒径 $1\text{--}3\mu\text{m}$ 多孔质二氧化硅颗粒作为举例。需要时，也可以不添加惰性颗粒，而以表面涂层获得润滑性。

(添加剂)

在不损害本发明的目的的范围内，本发明的层 A 和/或层 B 还可以含有各种添加剂。

例如，根据需要可以含有聚对苯二甲酸丁二醇酯-聚 1,4-丁二醇嵌段共聚物等弹性体树脂、颜料、染料、热稳定剂、阻燃剂、发泡剂、紫外线吸收剂等成分。

(多层聚酯薄膜的制备方法)

多层聚酯薄膜的制备方法包括共挤出制膜、拉伸、热处理各步骤。

本发明包含由所述方法得到的多层聚酯薄膜。

(共挤出制膜)

在制备未拉伸薄膜的步骤中,准备聚酯 A 和聚酯 B,通过共挤出制膜法使由聚酯 A 构成的层 A 与由聚酯 B 构成的层 B 交互配置,使层 A 为两侧的最表层,层 A 的总厚度(a)与层 B 的总厚度(b)的比(a/b)为 0.01-3。

即,干燥并熔融聚酯 A 片料。与此并行地,干燥并熔融聚酯 B 片料。接着,将这些熔融聚酯在模头内部层压。例如在设置了供料头的模头内部进行层压。此时,调节供料头的间隔,使层 A 的总厚度(a)与层 B 的总厚度(b)的比(a/b)为 0.01-3 范围。之后,在冷却鼓上进行流延,得到未拉伸薄膜。

这里,聚酯 A 的熔点需要比聚酯 B 的熔点至少高 15℃。优选高 25℃或以上,特别优选高 35℃或以上。聚酯 A 和聚酯 B 的熔点差小,则难以使热处理的温度为最佳。即,热处理温度过于接近聚酯 B 的熔点,则聚酯 B 不能充分熔融,因此向基本上非取向结构的转化也不充分。另一方面,热处理温度过于接近聚酯 A 的熔点,则聚酯 A 开始发生部分熔融,在制备薄膜时容易发生薄膜断裂,另外卷取成卷状的薄膜发生溶融等问题。

(拉伸)

这是将未拉伸薄膜沿纵向和横向拉伸,获得拉伸薄膜的步骤。拉伸可以按照纵向、横向的顺序逐次拉伸,也可以沿纵向和横向同时拉伸。

纵向拉伸是在聚酯 A 的 T_g (玻璃化转变温度) -10°C 至 $T_g+50^{\circ}\text{C}$ 温度(T_c)下拉伸 2.5 倍或以上,优选 3-6 倍。

横向拉伸是在聚酯 A 的 $T_g+10^{\circ}\text{C}$ 至 $T_g+50^{\circ}\text{C}$ 温度下拉伸 2.5 倍或以上,优选 3-6 倍。

优选该拉伸按面积倍率为 8 倍或以上,进一步优选 9 倍或以上。

优选横向拉伸倍率(R_{TD})与纵向拉伸倍率(R_{MD})的比即 R_{TD}/R_{MD} 在 1-1.2 范围,进一步优选 1-1.1 的范围。

本发明中,如上所述在使横向拉伸倍率与纵向拉伸倍率相等或稍大的条件下进行拉伸,可使层 A 和层 B 具有取向结构。之后通过热处理只使 B 的取向结构转化为基本上非取向结构。之后按横向进行热松

驰，使与纵向相比被稍大拉伸的横向拉伸倍率得到缓和，以图纵横取向度均匀。根据所述方法，进行热松驰时，被层 A 夹住存在的层 B 基本上具有非取向结构，因此，具有容易消除拉伸产生的层 A 中的应变的优点。

(热处理)

它是对拉伸薄膜进行热处理，使层 B 的取向结构为基本上非取向结构，对层 A 进行热变定的步骤。热处理的时间为 10-180 秒，优选 20-120 秒。热处理通常在沿横向拉伸后立即将薄膜的两端用拉幅机的夹持装置保持住的状态下实施。

通过该热处理，聚酯 B 熔融，因纵向和横向双轴拉伸而形成的取向结构改变为基本上非取向结构。重要的是热处理温度要比聚酯 B 的熔点高。优选热处理温度比层 B 的熔点高 5℃或以上，且比层 A 的熔点低 10℃或以上。通过该热处理，使层 A 产生热变定处理效果。

(热松驰)

优选将经热处理的薄膜沿横向进行热松驰。该热松驰有时也称为所谓的ト一イン。热松驰是将薄膜的两端用拉幅机的夹持装置保持，在加热条件下，使薄膜沿横向进行热松驰。优选在热处理之后进行热松驰。如前所述，在热处理之后进行时，因为是在基本上具有非取向结构的层 B 的存在下进行热松驰，因此具有容易消除因拉伸而产生的应变的优点。

松驰率为 1-10%，优选 2-8%。通过对经拉伸、热处理的薄膜进行热松驰，可以得到薄膜面内断裂强度的最大值和最小值的差在规定值或以下的多层聚酯薄膜。

(冷却)

为了防止非取向结构发生结晶，优选将所得的薄膜尽可能快地冷却。

(用途)

本发明的多层聚酯薄膜是加工性、成形性、耐溶剂性、尺寸稳定性、透明性优异的薄膜。因此，本发明的多层聚酯薄膜适合于食品包装领域、药品包装领域、层压成形领域、IC、磁记录用卡材料领域、农业领域等。特别地，在这些用途中，不只是平面体，对于至曲面、凹凸面等非平坦面的成形加工、层压、转印的用途适用。本发明的多

层聚酯薄膜例如可优选在如下(i)-(vi)的领域中使用。

(i) 托盘、冰激凌杯等具有立体结构的食品包装领域。(ii) 胶囊、锭剂等中 PTP(推落式包装)药品包装领域。(iii) 在家具、电气产品、汽车配件中使用的薄膜产品的领域。例如薄膜与木材、金属、树脂、橡胶等形成的层压薄膜。将所述薄膜进行弯曲加工、曲面加工、产生凹凸的加工、吹塑等的立体成形领域。(iv) 用于家具、电气产品、汽车配件等的、至曲面、凹凸面等非平坦型三维表面转印等的转印箔领域。(v) 对在现金卡、ID 卡、信用卡等中使用的、轧纹整理了文字、图案的薄膜。经磁带、IC 芯片等植入处理的磁记录用卡、IC 记录卡材料领域。(vi) 温室中, 与骨架夹持固定使用的农业领域。

本发明特别包括包含本发明的多层聚酯薄膜和被覆材料的药品包装材料。

所述药品包装材料有 PTP 包装材料。PTP 包装材料具有如下结构: 将片剂或食品等装入具有很多凹陷部位的塑料片材的各凹陷部位中, 用铝箔等被覆材料进行整体覆盖。这里, 具有凹陷部位的塑料片材称为底部凸泡材料。本发明的多层聚酯薄膜适合作为底部凸泡材料使用。

被覆材料通常使用约 10-50 μ m 厚的铝箔。被覆材料设置了印刷层、粘合剂层, 供给 PTP 包装步骤。铝箔本身具有隔离性, 且可以印刷, 具有只要按压底部凸泡一侧, 即可通过内容物使被覆材料容易地破损而开封的优点。

本发明包括在多层聚酯薄膜的药品包装材料中的应用。

实施例

以下例举实施例和比较例, 进一步具体地说明本发明。此时涉及到的特性的测定方法和评价方法如下。

(1) 成形性

使用具有加热塞(plug)的 PTP 成形机, 在 130℃下对薄膜进行加压成形, 制备包装用薄膜, 按 10mm 间隔提供长 20mm、宽 20mm、深 10mm 的袋子。按照以下基准对所得包装用薄膜进行评价。

○: 成形后的形状没有变形, 按照模具的形状, 薄膜上不见皱纹。

△: 成形后的形状可见变形, 或薄膜上产生皱纹。

×：成形后的形状没有按照模具的形状，薄膜上产生皱纹或发生断裂。

(2) 熔点

使用示差热量仪 DSC (DUPONT 公司制造 V4.0B2000)，以 20℃/分钟的升温速度使样品 (10mg) 升温，将相应于伴随融熔的吸热峰的顶部的温度作为熔点。

(3) 雾度值

通过雾度仪 (日本精密工学 (株) 制备、POIC 雾度仪 SEP-HS-D1) 测定雾度值 (%)。

(4) 断裂强度

使用拉伸试验仪 (东洋ポ-ルドウイン公司制的商品名 “テンシロン”) 作为测定装置，分别从所得聚酯薄膜上采取纵向 15°方向、30°方向、45°方向、60°方向、75°方向，横向 105°方向、120°方向、135°方向、150°方向、165°方向的长度方向 150mm×宽度方向 10 mm 的样品，在 80℃气氛下夹到间隔设为 100mm 的夹头上进行固定，然后以 100mm/分钟的速度用装在拉伸试验仪上的测力传感器测定荷载，读取断裂时的荷载，用拉伸前的样品的横截面面积除，由此计算断裂强度 (MPa)。

(5) 厚度不均匀性

用测微计连续测定 3cm 宽×5m 长的样品，根据下式计算厚度不均匀性。

$$\text{厚度不均匀性 (\%)} = \{(\text{最大厚度} - \text{最小厚度}) / \text{平均厚度}\} \times 100$$

<实施例 1>

(共挤出)

分别按照表 1 中所示的掺合比将表 1 中所示的聚酯成分掺合，然后干燥，用单轴螺杆挤出机进行熔融。

表 1 和表 2 中的符号所表示的成分分别如下：PTA 为对苯二甲酸、NDC 为 2,6-萘二甲酸、IA 为间苯二甲酸、EG 为乙二醇、DEG 为二甘醇、CHDM 为 1,4-环己烷二甲醇。

之后，使熔融聚合物在模头内部以层 A/层 B/层 A 的 3 层构成进行层压。以该状态在冷却鼓上进行流延，得到未拉伸薄膜。

(拉伸)

接着,将该未拉伸薄膜以表 1 中所示的拉伸条件进行纵向、横向顺次双轴拉伸,得到拉伸薄膜。

(热处理)

之后,将拉伸薄膜以表 1 中所示的温度进行热处理。

(热松弛)

将热处理薄膜按照表 1 中所示的松弛率进行热松弛(ト一イン),得到 3 层薄膜。

所得 3 层薄膜的厚度构成为:由 PET 构成的两侧最表层(层 A)各 5 μm ,芯层(层 B)为 90 μm ,合计 100 μm 。对所得 3 层薄膜的特性进行测定,结果如表 1 所示。所得 3 层薄膜的断裂强度的最大值、最大值与最小值的差、雾度值、厚度不均匀性均良好。

用 PTP 成形机对所得 3 层薄膜进行成形,评价其成形性。成形性也良好。

<实施例 2-4、比较例 1-3>

使用表 1 和表 2 所示组成的聚酯,与实施例 1 同样地实施,得到 3 层薄膜。与实施例 1 同样地对所得 3 层薄膜的特性进行评价。结果如表 1 和表 2 所示。由表 1 和表 2 可知,满足本发明的条件的实施例均得到了良好的结果。

另一方面,比较例 1 的面内方向断裂强度的各向同性差,成形加工得到的产品的形状发生变形,且成形加工后样品的厚度不均匀性差。比较例 2 因纵向拉伸温度不恰当,多层薄膜的厚薄不均匀性差、未获得良好的薄膜。另外,断裂强度的最大值高,成形不良。比较例 3 的热变定温度与层 B 的熔点相同,因此层 B 不能充分熔融,向基本上的非取向结构的转变不够,成形性不良。

表 1

				实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
层 A	构成成分	羧酸单元 (%摩尔)	PTA	100	0	95	100
			NDC	0	100	5	0
			IA	0	0	0	0
		二醇单元 (%摩尔)	EG	98	99	98	98
			DEG	2	1	1	2
			CHDM	0	0	1	0
	熔点(℃)			255	268	255	255
	添加颗粒	种类		块状二氧化硅			
		平均粒径(μm)		1.5			
		添加量(%重量)		0.05			
层 B	构成成分	羧酸单元 (%摩尔)	PTA	85	90	100	85
			NDC	5	10	0	0
			IA	10	0	0	15
		二醇单元 (%摩尔)	EG	98	98	84	98
			DEG	2	2	1	2
			CHDM	0	0	15	0
	熔点(℃)			217	229	220	217
	添加颗粒	种类		无			
		平均粒径(μm)					
		添加量(%重量)					
拉伸	纵向	温度(℃)		120	150	110	120
		倍率		3.0	3.0	3.2	3.0
	横向	温度(℃)		120	150	120	120
		倍率		3.1	3.2	3.4	3.0
热处理温度(℃)				235	245	230	235
热松弛率(%)				5	5	5	5
断裂强度 (MPa)	最大值			30	50	30	25
	最小值			25	40	20	20
	最大值-最小值			5	10	10	5
雾度(%)				5	7	7	5
厚度不均匀性(%)				7	7	8	8
成形性				○	○	○	○

表 2

				比较例 1	比较例 2	比较例 3
层 A	构成成分	羧酸单元 (% 摩尔)	PTA	100	0	100
			NDC	0	100	0
			IA	0	0	0
		二醇单元 (% 摩尔)	EG	98	99	98
			DEG	2	1	2
			CHDM	0	0	0
	熔点(℃)			255	268	255
	添加颗粒	种类		块状二氧化硅		
		平均粒径(μm)		1.5		
		添加量(%重量)		0.05		
层 B	构成成分	羧酸单元 (% 摩尔)	PTA	85	90	85
			NDC	5	10	15
			IA	10	0	0
		二醇单元 (% 摩尔)	EG	98	98	99
			DEG	2	2	1
			CHDM	0	0	0
	熔点(℃)			217	229	220
	添加颗粒	种类		无		
		平均粒径(μm)				
		添加量(%重量)				
拉伸	纵向	温度(℃)		110	110	110
		倍率		3.2	3.2	3.0
	横向	温度(℃)		120	120	120
		倍率		3.4	3.2	3.0
热处理温度(℃)				230	245	220
热松弛率(%)				0	0	0
断裂强度 (MPa)	最大值			50	100	150
	最小值			25	80	145
	最大值-最小值			25	20	5
雾度(%)				7	5	5
厚度不均匀性(%)				8	10%或以上	5
成形性				Δ	×	×

发明效果

本发明可提供面内方向断裂强度的各向同性优异，透明性优异、厚度不均匀性少、成形加工性优异的薄膜及其制备方法。

本发明还可以以低成本提供耐溶剂性、尺寸稳定性优异的多层聚酯薄膜。

产业实用性

本发明的薄膜在食品包装领域、药品包装领域、层压成形领域、IC、磁记录用卡材料领域、农业领域等特别有用。