



(21)申請案號：108125820

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 22 日

(51)Int. Cl.：

**B32B27/36 (2006.01)****B32B9/04 (2006.01)****B32B7/12 (2006.01)****C08G63/183 (2006.01)****C09J133/14 (2006.01)****C09J133/08 (2006.01)****C09J175/04 (2006.01)****B65D65/40 (2006.01)****B65D81/24 (2006.01)****B65D81/34 (2006.01)**

(30)優先權：2018/08/08 日本

2018-149440

2018/08/16 日本

2018-153150

(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：後藤考道 GOTO, TAKAMICHI (JP)；玉利昇 TAMARI, NOBURU (JP)；山崎敦史

YAMAZAKI, ATSUSHI (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：13 項 圖式數：1 共 38 頁

(54)名稱

阻氣性積層膜及其製造方法、層壓積層體、包裝袋

(57)摘要

本發明提供一種阻氣性積層膜及層壓積層體，前述阻氣性積層膜即便於實施濕熱處理後，亦具有優異的阻氣性、耐彎曲性、耐破袋性。

本發明之阻氣性積層膜係至少由基材層／無機薄膜層／保護層所構成，且特徵在於滿足下述(a)至(d)之條件。(a)基材層由包含聚對苯二甲酸丁二酯樹脂 60 質量%以上之樹脂組成物所構成。(b)穿刺強度為 0.6N/μm 以上。(c)熱收縮率 MD = 1%至 4%、TD = -1%至 3%。(d)於藉由使用 TMA 自 25℃升溫至 160℃後降溫至 50℃而獲得之尺寸變化曲線中，MD 方向的最大尺寸變化率(Amax－Amin)為 2%以下。

[Problem] To provide a gas barrier laminate film and a laminating body having excellent gas barrier properties, flex resistance and tear resistance even after being subjected to moist heat treatment.

[Solution] A laminated film comprising at least a substrate layer / inorganic thin film layer / protective layer, and satisfying the following conditions (a) to (d): (a) The base material layer is made of a resin composition containing 60% by mass or more of polybutylene terephthalate resin. (b) Piercing strength is 0.6 N / μm or more. (c) Thermal shrinkage in the MD is 1 to 4%, in the TD is -1 to 3%. (d) In the dimensional variation curve obtained by raising the temperature from 25 ° C to 160 ° C using TMA and then decreasing the temperature to 50 ° C, the maximum dimensional change rate (Amax-Amin) in the MD is 2% or less.



202012191

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】阻氣性積層膜及其製造方法、層壓積層體、包裝袋

【英文發明名稱】 GAS BARRIER LAMINATE FILM AND THE METHOD  
THEREOF, LAMINATING BODY, PACKAGING BAG

【中文】

本發明提供一種阻氣性積層膜及層壓積層體，前述阻氣性積層膜即便於實施濕熱處理後，亦具有優異的阻氣性、耐彎曲性、耐破袋性。

本發明之阻氣性積層膜係至少由基材層／無機薄膜層／保護層所構成，且特徵在於滿足下述(a)至(d)之條件。(a)基材層由包含聚對苯二甲酸丁二酯樹脂 60 質量%以上之樹脂組成物所構成。(b)穿刺強度為  $0.6\text{N}/\mu\text{m}$  以上。(c)熱收縮率  $\text{MD}=1\%$  至  $4\%$ 、 $\text{TD}=-1\%$  至  $3\%$ 。(d)於藉由使用 TMA 自  $25^\circ\text{C}$  升溫至  $160^\circ\text{C}$  後降溫至  $50^\circ\text{C}$  而獲得之尺寸變化曲線中，MD 方向的最大尺寸變化率( $A_{\text{max}} - A_{\text{min}}$ )為 2% 以下。

【英文】

[Problem] To provide a gas barrier laminate film and a laminating body having excellent gas barrier properties, flex resistance and tear resistance even after being subjected to moist heat treatment.

[Solution] A laminated film comprising at least a substrate layer / inorganic thin film layer / protective layer, and satisfying the following conditions (a) to (d): (a) The base material layer is made of a resin composition containing 60% by mass or more of polybutylene terephthalate resin. (b) Piercing strength is  $0.6\text{ N} / \mu\text{m}$  or more. (c) Thermal shrinkage in the MD is 1 to 4%, in the TD is -1 to 3%. (d) In the dimensional variation curve obtained by raising the temperature from  $25^\circ\text{C}$  to  $160^\circ$

C using TMA and then decreasing the temperature to 50 ° C, the maximum dimensional change rate (Amax-Amin) in the MD is 2% or less.

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】阻氣性積層膜及其製造方法、層壓積層體、包裝袋

【英文發明名稱】GAS BARRIER LAMINATE FILM AND THE METHOD THEREOF, LAMINATING BODY, PACKAGING BAG

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種食品、醫藥品、工業製品等之包裝領域中所使用之層壓積層體。更詳細而言，本發明係關於如下之層壓積層體，係由於基材層上依序具有無機薄膜層及保護層而成之阻氣性積層膜及密封劑層所構成，且耐破袋性優異，且即使用於實施如蒸煮殺菌般的嚴酷的濕熱處理後之用途，亦具有優異的阻氣性。

【先前技術】

【0002】 對於用於食品、醫藥品等之包裝材料，為了抑制蛋白質、油脂的氧化，保持味道、鮮度，維持醫藥品的效能，要求具備阻斷氧或水蒸氣等氣體之性質、亦即阻氣性。另外，對於太陽能電池或有機EL(Electroluminescence；電致發光)等電子器件或電子零件等所使用之阻氣性材料，需要比食品等之包裝材料還高之阻氣性。

【0003】 自先前以來，於必須阻斷水蒸氣或氧等各種氣體之食品用途中，通常使用之阻氣性積層膜，係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無機氧化物所構成之無機薄膜。

【0004】 已知藉由將雙軸延伸尼龍膜設為基材層，針對內容物之耐針孔性變得良好，而在袋掉落時內容物不會洩漏。但是，雙軸延伸尼龍膜存在如下問題：吸濕時的尺寸變化大，於加工步驟時會因吸濕而捲

縮，或者於實施了如蒸煮殺菌般的嚴酷的處理之情形時會因收縮而發生變形。

【0005】 另一方面，於聚對苯二甲酸乙二酯(以下，簡稱為 PET)膜形成有氧化矽或氧化鋁、該等之混合物等無機氧化物之薄膜之積層膜為透明而可確認到內容物，故而被廣泛地使用(例如專利文獻 1 及專利文獻 2)。

PET膜的耐熱性或尺寸穩定性優異，即便於實施了如蒸煮殺菌般的嚴酷的處理之情形時亦可使用，但由於PET膜脆，故而由使用該PET膜之積層膜所構成之袋殘留有如下課題：在掉落時袋發生破裂或開孔，裝在袋中的內容物洩漏。

【0006】 作為解決該等問題之方法，提出有如下技術：藉由將具有聚酯系樹脂層及聚醯胺系樹脂層之多層膜進行雙軸延伸而獲得雙軸延伸多層膜，將具有所獲得之雙軸延伸多層膜之層設為透明阻氣性膜之基材層，藉此可獲得廉價且低溶出性及透明性優異的煮沸處理用或蒸煮處理用之包裝材料(例如專利文獻 3)。

上述先前技術由於在聚酯系樹脂層與聚醯胺系樹脂層之間的界面容易發生剝離，故而存在在袋掉落時發生破袋，內容物容易洩漏之問題。

【0007】 已知將至少由聚對苯二甲酸丁二酯(以下，簡稱為 PBT)樹脂、或相對於聚 PBT 樹脂以 30 重量%以下之範圍調配 PET 樹脂而成之聚酯系樹脂組成物之任一者所構成之雙軸延伸 PBT 系膜用於基材層(例如專利文獻 4)。

但是，上述先前技術雖然耐衝擊性得到改善，但加工成積層膜後的阻氣性亦不充分。另外，蒸煮處理後的阻氣性存在問題。

[先前技術文獻]

## [專利文獻]

【0008】 專利文獻 1：日本專利特開平 6-278240 號公報。

專利文獻2：日本專利特開平11-10725號公報。

專利文獻3：日本專利特開2013-154605號公報。

專利文獻4：日本專利特開2012-214248號公報。

## 【發明內容】

## [發明所欲解決之課題]

【0009】 本發明係以上述先前技術之課題為背景而完成。亦即，提供一種於基材層上依序具有無機薄膜層及保護層而成之阻氣性積層膜以及由前述阻氣性積層膜與密封劑層所構成之層壓積層體，且前述阻氣性積層膜及層壓積層體的耐破袋性、耐彎曲性優異，並且即使用於實施如蒸煮殺菌般的嚴酷的濕熱處理後之用途，亦具有優異的阻氣性。

## [用以解決課題的手段]

【0010】 作為用以使耐破袋性、耐彎曲性優異，且即使用於實施如蒸煮殺菌般的嚴酷的濕熱處理後之用途，亦獲得優異的阻氣性之方法，認為較佳為於 PBT 膜上設置無機薄膜層及保護膜。

作為以工業方式於膜基材層形成無機薄膜層及保護膜之方法，較佳為設置一面陸續放出成為膜基材層之膜捲筒一面形成無機薄膜層之步驟、繼而形成保護膜之步驟。尤其是形成保護膜之步驟中，以包含用於保護膜之組成物之塗液之乾燥及硬化為目的，將塗佈而成之塗膜於數十℃至200℃左右之高溫下進行加熱處理後，一面對膜主要沿行進方向施加固定的張力一面進行捲取。

但是，PBT與PET相比玻璃轉移溫度較低，因此有若於高溫下施加張力，則膜容易伸長之特性。本案發明人等發現，若於保護膜之形成步驟

中一面將膜基材層加熱一面施加張力，則膜基材層伸長，於上述形成之無機薄膜層產生龜裂，結果所獲得之阻氣性膜的阻氣性降低。

【0011】 因此，本案發明人獲得如下見解，亦即，於以 **PBT** 作為主要成分之膜基材層上積層無機薄膜層而製成阻氣性膜之情形時，藉由將用作基材層之 **PBT** 膜的熱收縮率及升溫過程與降溫過程中的尺寸變化率設為特定的範圍，對於保護膜形成步驟中所施加之張力、加熱溫度亦不易變形，可抑制對無機薄膜層之損傷，此外並且即便於實施了如蒸煮殺菌般的嚴酷的濕熱處理後，亦可維持良好的阻氣性，從而解決了上述課題。

【0012】 亦即，本發明係由以下之構成所構成。(1)一種阻氣性積層膜，至少由基材層／無機薄膜層／保護層所構成，且滿足下述(a)至(d)之條件。

(a)基材層由包含聚對苯二甲酸丁二酯樹脂60質量%以上之樹脂組成物所構成。

(b)穿刺強度為0.6N/μm以上。

(c)於150℃的MD(Machine Direction；縱向)方向的熱收縮率為1%至4%，TD(Transverse Direction；橫向)方向的熱收縮率為-1%至3%。

(d)藉由使用熱機械分析儀，以初期荷重0.2g、升溫速度10℃/分鐘自25℃升溫至160℃後，以降溫速度-10℃/分鐘降溫至50℃而獲得之MD方向的尺寸變化曲線中，升溫過程中的相對於膜原長的尺寸變化率的最大值設為Amax(%)，降溫過程中的相對於膜原長的尺寸變化率的最小值設為Amin(%)時，最大尺寸變化率(Amax－Amin)為2%以下。

(2)如(1)所記載之阻氣性積層膜，其中在前述基材層與無機薄膜層之間具有易接著層。

(3)如(1)或(2)所記載之阻氣性積層膜，其中前述無機薄膜層為由氧化鋁或氧化矽與氧化鋁之複合氧化物所構成之層。

(4)如(2)或(3)所記載之阻氣性積層膜，其中前述易接著層由含有具有噁唑啉基之樹脂之樹脂組成物所構成。

(5)如(1)至(4)中任一項所記載之阻氣性積層膜，其中前述保護層為含有芳香族或芳香脂肪族成分之胺基甲酸酯樹脂。

(6)如(1)至(5)中任一項所記載之阻氣性積層膜，其中前述保護層至少由水溶性高分子與金屬烷氧化物及其水解物所構成。

(7)一種阻氣性積層膜之製造方法，用以製造如(1)至(6)中任一項所記載之阻氣性積層膜，係將保護層形成於滿足下述(e)之條件之由基材層／無機薄膜層所構成之阻氣性積層膜。

(e)藉由將保護膜形成前之阻氣性積層膜，使用熱機械分析儀，以初期荷重0.2g、升溫速度10℃/分鐘自25℃升溫至160℃後，以降溫速度-10℃/分鐘降溫至50℃而獲得之尺寸變化曲線中，升溫過程中的相對於膜原長的尺寸變化率的最大值設為 $A_{max}(\%)$ ，降溫過程中的相對於膜原長的尺寸變化率的最小值設為 $A_{min}(\%)$ 時，MD方向的最大尺寸變化率( $A_{max} - A_{min}$ )為0.5%至3%以下。

(8)一種層壓積層體，至少由如(1)至(6)中任一項所記載之阻氣性積層膜及密封劑層所構成，且於120℃進行30分鐘之蒸煮處理後的氧透過度為 $15\text{ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下，水蒸氣透過度為 $2\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下。

(9)如(8)所記載之層壓積層體，其中於阻氣性積層膜的基材層側的面積層有雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯膜。

(10)一種包裝袋，由如(8)或(9)所記載之層壓積層體所構成。

(11)如(10)所記載之包裝袋，用於蒸煮用。

(12)如(10)所記載之包裝袋，用於微波爐加熱用。

(13)如(10)所記載之包裝袋，用於真空包裝用。

#### [發明功效]

【0013】 本案發明人等藉由上述技術，可提供一種阻氣性積層膜以及由前述阻氣性積層膜及密封劑層所構成之層壓積層體，前述阻氣性積層膜的耐破袋性、耐彎曲性優異，且即使用於實施如蒸煮殺菌般的嚴酷的濕熱處理後之用途，亦具有優異的阻氣性。

#### 【圖式簡單說明】

【0014】 圖 1 係 MD 方向的最大尺寸變化率的測定例。

#### 【實施方式】

【0015】 以下，對本發明詳細地進行說明。

#### [基材層]

作為本發明中所使用之基材層，使用以PBT作為主要構成成分之膜。基材層的PBT的含有率較佳為60質量%以上，進而較佳為70質量%以上。若未達60質量%，則衝擊強度或耐針孔性降低，膜特性不充分。用作基材層的主要構成成分之PBT中，作為二羧酸成分，對苯二甲酸較佳為90莫耳%以上，更佳為95莫耳%以上，進而較佳為98莫耳%以上，最佳為100莫耳%。作為二醇成分，1,4-丁二醇較佳為90莫耳%以上，更佳為95莫耳%以上，進而較佳為97莫耳%以上，最佳為不包含聚合時藉由1,4-丁二醇之醚鍵生成之副產物以外的成分。

【0016】 本發明中所使用之基材層中，以調整延伸時的製膜性或者所獲得之膜的力學特性為目的，可含有 PBT 以外的聚酯樹脂。作為 PBT 以外的聚酯樹脂，可列舉：PET、聚萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸丁二酯及聚對苯二甲酸丙二酯；以及選自由間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、萘二羧

酸、聯苯二羧酸、環己烷二羧酸、己二酸、壬二酸及癸二酸所組成之群組中的至少 1 種二羧酸共聚而成之 PBT 樹脂；選自由乙二醇、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、聚四亞甲基二醇及聚碳酸酯二醇所組成之群組中的至少 1 種二醇成分共聚而成之 PBT 樹脂。

【0017】 PBT 以外的聚酯樹脂的添加量的上限為 40 質量%以下，較佳為 30 質量%以下。若 PBT 以外的聚酯樹脂的添加量超過 40 質量%，則有時會引起如下情況：作為 PBT 之力學特性受損，衝擊強度、耐針孔性、或耐破袋性不充分，此外透明性或阻氣性降低等。

【0018】 本發明中所使用之 PBT 樹脂的固有黏度的下限較佳為 0.9dl/g，更佳為 0.95dl/g，進而較佳為 1.0dl/g。於原料之 PBT 樹脂的固有黏度未達 0.9dl/g 之情形時，有製膜而獲得之膜的固有黏度降低，穿刺強度、衝擊強度、耐針孔性、或耐破袋性等降低之情況。PBT 樹脂的固有黏度的上限較佳為 1.3dl/g。若超過上述上限，則有延伸時的應力變得過高，製膜性惡化之情況。於使用固有黏度高之 PBT 之情形時，樹脂的熔融黏度變高，因此必須將擠出溫度設為高溫，但若將 PBT 樹脂以更高溫擠出，則有容易產生分解物之情況。

【0019】 前述 PBT 樹脂亦可視需要含有先前公知的添加劑，例如滑劑、穩定劑、著色劑、抗靜電劑、紫外線吸收劑等。

【0020】 作為前述之滑劑的種類，除二氧化矽、碳酸鈣、氧化鋁等無機系滑劑以外，較佳為有機系滑劑，更佳為二氧化矽、碳酸鈣，其中，就減小霧度之方面而言，尤佳為二氧化矽。可藉由該等滑劑而表現出透明性及滑動性。

【0021】 前述滑劑的濃度的下限較佳為 100ppm，更佳為 500ppm，進而較佳為 800ppm。若未達上述下限，則有基材層膜的滑動性降低之情況。滑劑的濃度的上限較佳為 20000ppm，更佳為 10000ppm，進而較佳為 1800ppm。若超過上述上限，則有透明性降低之情況。

【0022】 本發明中的基材層的膜較佳為遍及膜整個區域具有同一組成之樹脂。本發明中的基材層膜中，基材層膜的厚度的下限較佳為 3 $\mu\text{m}$ ，更佳為 5 $\mu\text{m}$ ，進而較佳為 8 $\mu\text{m}$ 。若為 3 $\mu\text{m}$  以上，則作為基材層膜之強度變得充分。基材層膜的厚度的上限較佳為 100 $\mu\text{m}$ ，更佳為 75 $\mu\text{m}$ ，進而較佳為 50 $\mu\text{m}$ 。若為 100 $\mu\text{m}$  以下，則本發明的目標加工變得更容易。

【0023】 其次，具體地說明本發明中所使用之基材層之膜之製造方法。並不限定於該等。

#### [基材層製造中的未延伸片成形步驟]

首先，將膜原料進行真空乾燥或熱風乾燥。繼而，計量原料進行混合並供給至擠出機，進行加熱熔融，熔融澆鑄成片狀。

進而，使用靜電施加法，使熔融狀態的樹脂片密接於冷卻輥(澆鑄輥)而進行冷卻固化，獲得未延伸片。所謂靜電施加法，係指如下方法：於熔融狀態的樹脂片接觸於旋轉金屬輥之附近，對在樹脂片的與旋轉金屬輥接觸之面成為相反面的附近所設置之電極施加電壓，藉此使樹脂片帶電，從而使樹脂片與旋轉冷卻輥密接。

【0024】 樹脂的加熱熔融溫度的下限較佳為 200 $^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 250 $^{\circ}\text{C}$ ，進而較佳為 260 $^{\circ}\text{C}$ 。若未達上述下限，則有噴出變得不穩定之情況。樹脂熔融溫度的上限較佳為 280 $^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 270 $^{\circ}\text{C}$ 。若超過上述上限，則樹脂進行分解而膜變脆。

【0025】 將已熔融的聚酯樹脂擠出並澆鑄於冷卻輥上時，較佳為減小未延伸片的寬度方向的結晶度之差。作為用以減小該差之具體方法，可列舉將已熔融的聚酯樹脂擠出並進行澆鑄時將已熔融的原料樹脂多層化而進行澆鑄以及將冷卻輥溫度設為低溫。

【0026】 將已熔融的原料樹脂多層化之方法並無特別限定，但就設備的簡便性或保養性之方面而言，較佳為靜態混合器及／或多層進料塊(feed block)。將已熔融的原料樹脂多層化時，積層數較佳為 60 以上。更佳為 500。若積層數過少，則層界面間距離變長而結晶尺寸變得過大，寬度方向的結晶度之差或在片兩端附近的結晶度增大，製膜變得不穩定。積層數的上限並無特別限定，較佳為 100000，更佳為 10000，進而較佳為 7000。即便使理論積層數極大，亦有積層效果飽和之情形。

【0027】 於利用靜態混合器進行多層化之情形時，藉由選擇靜態混合器的元件數，可調整理論積層數。靜態混合器通常作為無驅動部之靜止型混合器(管路型混合器)而為大眾所知，進入至混合器內之流體藉由元件而依序攪拌混合。但是，若使高黏度流體通過靜態混合器，則會產生高黏度流體之分割及積層，形成積層流體。每通過靜態混合器之一元件時，高黏度流體分割成 2 層，繼而合流而積層。因此，若使高黏度流體通過元件數  $n$  之靜態混合器，則形成理論積層數  $N = (2 \text{ 之 } n \text{ 次方})$  之積層流體。

【0028】 將已熔融的聚酯樹脂擠出並澆鑄於冷卻輥上時的冷卻輥溫度的上限較佳為  $40^{\circ}\text{C}$ 。若超過上述上限，則有結晶度變得過高而延伸變得困難之情況。冷卻輥溫度的上限較佳為  $25^{\circ}\text{C}$ 。另外，於將冷卻輥的溫度設為上述範圍之情形時，為了防止結露，較佳為預先降低冷卻輥附近的環境的濕度。冷卻輥表面的寬度方向的溫度差以小為佳。冷卻輥溫

度的下限較佳為 $-10^{\circ}\text{C}$ 。若未達上述下限，則有抑制結晶化的效果飽和之情況。未延伸片的厚度較佳為  $15\mu\text{m}$  至  $2500\mu\text{m}$  之範圍。

**【0029】** [基材層製造中的縱延伸步驟及橫延伸步驟]

其次，對延伸方法進行說明。延伸方法可為同步雙軸延伸亦可為逐步雙軸延伸，但就為了提高穿刺強度而必須預先提高面配向度，以及製膜速度快而生產性高之方面而言，最佳為逐步雙軸延伸。

**【0030】** 縱延伸方向的延伸溫度的下限較佳為  $55^{\circ}\text{C}$ ，更佳為  $60^{\circ}\text{C}$ 。若為  $55^{\circ}\text{C}$  以上，則不易引起斷裂。另外，膜的縱配向度不致過強，因此可抑制熱固定處理時的收縮應力，可獲得寬度方向的分子配向的應變少的膜。縱延伸方向的延伸溫度的上限較佳為  $100^{\circ}\text{C}$ ，更佳為  $95^{\circ}\text{C}$ 。若為  $100^{\circ}\text{C}$  以下，則膜的配向不致過弱，因此膜的力學特性不會降低。

**【0031】** 縱延伸方向的延伸倍率的下限較佳為 2.8 倍，尤佳為 3.0 倍。若為 2.8 倍以上，則面配向度變大，膜的穿刺強度提高，此外還有膜的厚度精度提高。縱延伸方向的延伸倍率的上限較佳為 4.3 倍，更佳為 4.0 倍，尤佳為 3.8 倍。若為 4.3 倍以下，則膜的橫向的配向度不致過強，熱固定處理時的收縮應力不致過大，膜的橫向的分子配向的應變變小，結果縱向的直行撕裂性提高。另外，力學強度或厚度不均之改善效果於該範圍內飽和。

**【0032】** 另外，為了將積層膜的最大尺寸變化率設為本發明的範圍，較佳為在縱延伸後將膜沿 MD 方向(長度方向)弛緩。藉由在縱延伸後將膜沿 MD 方向弛緩，可去除縱延伸中所產生之膜的 MD 方向的殘留應力，可減小收縮率。另外，藉由 MD 方向的鬆弛，可減少拉幅機內所產生之彎曲現象。進而，膜中的已配向結晶化的成分保持配向狀態而殘留，因此可維持膜的穿刺強度，並且減小膜的尺寸變化。MD 方向的弛緩率(鬆

弛率)較佳為 0%以上至 10%以下。長度方向的鬆弛率的上限係取決於所使用之原料或縱延伸條件，不可超過上述上限而實施鬆弛。MD 方向的鬆弛率的上限為 20%左右。

【0033】 MD 方向的鬆弛可藉由將縱延伸後的膜於 65℃至 100℃以下之溫度進行加熱，調整輥的速度差而實施。加熱方法可使用輥、近紅外線、遠紅外線、熱風加熱器等任一方法。另外，MD 方向的鬆弛可不於剛縱延伸後，而是例如亦可於橫延伸(包含預熱區域)或最終熱處理中藉由縮窄 MD 方向的夾具間隔而實施。該情形時，膜寬度方向的兩端亦沿長度方向鬆弛，因此彎曲應變減少。沿 MD 方向鬆弛後，較佳為暫且將膜冷卻，且較佳為利用表面溫度為 20℃至 40℃之冷卻輥進行冷卻。

【0034】 橫延伸方向的延伸溫度的下限較佳為 60℃，若為 60 度以上，則有不易引起斷裂之情況。橫延伸方向的延伸溫度的上限較佳為 100℃，若為 100℃以下，則橫向的配向度變大，因此力學特性提高。

【0035】 橫延伸方向的延伸倍率的下限較佳為 3.5 倍，更佳為 3.6 倍，尤佳為 3.7 倍。若為 3.5 倍以上，則橫向的配向度不致過度變弱，力學特性或厚度不均提高。橫延伸方向的延伸倍率的上限較佳為 5 倍，更佳為 4.5 倍，尤佳為 4.0 倍。即便大於 5.0 倍，亦有力學強度或厚度不均改善之效果飽和，膜之斷裂增多之傾向。

#### 【0036】 [基材層製造中的熱固定步驟]

熱固定步驟中的熱固定溫度的下限較佳為 195℃，更佳為 200℃。若為 195℃以上，則使膜的熱收縮率變小，即便在蒸煮處理後，無機薄膜層亦不易受到損傷，因此阻氣性提高。熱固定溫度的上限較佳為 220℃，若為 220 度以下，則基材膜層不會熔融而不易變脆。

#### 【0037】 [基材層製造中的熱緩和部步驟]

熱緩和步驟中的鬆弛率的下限較佳為0.5%。若為0.5%以上，則有在熱固定時不易引起斷裂之情況。鬆弛率的上限較佳為10%。若為10%以下，則熱固定時向縱向的收縮變小，結果膜端部的分子配向的應變變小，直行撕裂性提高。另外，膜不易產生弛垂等，且不易產生厚度不均。

**【0038】 [基材層製造中的冷卻步驟]**

進行熱緩和部步驟中的鬆弛之後的冷卻步驟中，較佳為將聚酯膜的端部的表面溫度設為80℃以下。若通過冷卻步驟後的膜端部的溫度超過80℃，則會因捲取膜時所施加的張力而使端部拉伸，結果端部的縱向的熱收縮率變高，因此捲筒的寬度方向的熱收縮率分佈變得不均勻，將此種捲筒加熱搬運並進行蒸鍍加工等時，有產生條紋狀的褶皺，最終獲得之阻氣膜的物性在寬度方向變得不均勻之情況。

**【0039】** 前述冷卻步驟中，作為將膜端部的表面溫度設為 80℃以下之方法，除調整冷卻步驟的溫度或風量以外，亦可使用於冷卻區域的寬度方向的中央側設置遮蔽板而將端部選擇性地冷卻之方法、或對膜的端部局部地吹送冷風等方法。

**【0040】** 本發明中的基材層的膜的 MD 方向的配向度( $\Delta N_x$ )的下限較佳為 0.04，更佳為 0.045，進而較佳為 0.05。若未達上述下限，則配向弱，因此有無法獲得作為基材層膜而言充分的衝擊強度，耐破袋性降低之情況，不僅如此，於基材層膜上設置無機薄膜層及保護層而製成積層膜之情形時，有因形成保護膜時所施加之張力及溫度而容易伸長，無機薄膜層破裂，因此阻氣性降低之情況。

**【0041】** 本發明中的基材層膜的 MD 方向的配向度( $\Delta N_x$ )的上限較佳為 0.09，更佳為 0.085，進而較佳為 0.08。若為上述範圍內，則基材層膜的力學特性、直行撕裂性更佳。此外，MD 方向的配向度( $\Delta N_x$ )係利用

阿貝折射計測定 MD 方向的折射率  $N_x$ 、TD 方向的折射率  $N_y$ 、厚度方向的折射率  $N_z$ ，利用  $\Delta N_x = N_x - (N_y + N_z)/2$  之式計算。

【0042】 本發明中的基材層的膜的每單位厚度的霧度的上限較佳為  $0.66\%/ \mu\text{m}$ ，更佳為  $0.60\%/ \mu\text{m}$ ，進而較佳為  $0.53\%/ \mu\text{m}$ 。對為  $0.66\%/ \mu\text{m}$  以下之基材膜實施印刷時，所印刷的文字或圖像的品質提高。

【0043】 另外，對於本發明中的基材層膜，只要無損本發明的目的，則可實施電暈放電處理、輝光放電處理、火焰處理、表面粗化處理，另外，亦可實施公知的錨固塗佈處理、印刷、裝飾等。

【0044】 另外，可於本發明中的基材膜積層其他素材之層，作為積層方法，可在製作基材膜後貼合、或在製膜中貼合。

#### 【0045】 [易接著層及其形成方法]

對於本發明之阻氣性積層膜，以確保蒸煮處理後的阻氣性或層壓強度為目的，可在基材層膜與無機薄膜層之間設置易接著層。作為設置於基材層膜與無機薄膜層之間的易接著層，可列舉：於胺基甲酸酯系、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中，添加環氧系、異氰酸酯系、三聚氰胺系等的硬化劑而成的層。作為前述溶劑，例如可列舉：苯、甲苯等芳香族系溶劑；甲醇、乙醇等醇系溶劑；丙酮、甲基乙基酮等酮系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶劑；乙二醇單甲醚等多元醇衍生物等。該等密接層中所使用之樹脂組成物較佳為含有具有至少1種以上之有機官能基之矽烷偶合劑。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。藉由添加前述矽烷偶合劑，而蒸煮處理後的層壓強度進一步提高。

【0046】 前述易接著層中所使用之樹脂組成物中，較佳為使用含有噁唑啉基之樹脂與丙烯酸系樹脂及胺基甲酸酯系樹脂之混合物。噁唑

啉基與無機薄膜之親和性高，另外，可與無機薄膜層形成時所產生之無機氧化物的缺氧部分或金屬氫氧化物反應，顯示與無機薄膜層牢固之密接性。另外，易接著層中所存在之未反應的噁唑啉基可與藉由基材層膜及易接著層之水解所產生之羧酸末端反應而形成交聯。

【0047】 作為形成前述易接著層之方法，例如可採用塗佈法等先前公知之方法。塗佈法中，作為較佳的方法，可列舉離線塗佈法、線上塗佈法。例如於製造基材層膜之步驟中進行之線上塗佈法之情形時，塗佈時的乾燥或熱處理的條件亦取決於塗佈厚度或裝置的條件，但較佳為在塗佈後立即送入至直角方向的延伸步驟而在延伸步驟的予熱區域或延伸區域中進行乾燥，此種情形時，通常較佳為設為 50℃ 至 250℃ 左右之溫度。

#### 【0048】 [無機薄膜層及其形成方法]

說明本發明之阻氣性積層膜中的無機薄膜層及其形成方法。無機薄膜層係由金屬或無機氧化物所構成之薄膜。形成無機薄膜層之材料只要可製成薄膜，則並無特別限制，就阻氣性之觀點而言，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無機氧化物。尤其是，就可兼顧薄膜層的柔軟性與緻密性之方面而言，較佳為氧化矽與氧化鋁之複合氧化物。該複合氧化物中，氧化矽與氧化鋁之混合比以金屬份之質量比計較佳為Al為20質量%至70質量%之範圍。若Al濃度未達20質量%，則有水蒸氣阻隔性變低之情形。另一方面，若超過70質量%，則有無機薄膜層變硬之傾向，有在印刷或層壓等二次加工時膜遭破壞而阻氣性降低之情況。此外，此處所謂氧化矽係指SiO或SiO<sub>2</sub>等各種矽氧化物或該等矽氧化物之混合物，所謂氧化鋁係指AlO或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等各種鋁氧化物或該等鋁氧化物之混合物。

【0049】 無機薄膜層的膜厚通常為 1nm 至 100nm，較佳為 5nm 至 50nm。若無機薄膜層的膜厚未達 1nm，則有不易獲得令人滿意的阻氣性之情形，另一方面，即便超過 100nm 而過度增厚，亦無法獲得與該厚度相當的阻氣性提高的效果，在耐彎曲性或製造成本之方面反而不利。

【0050】 作為形成無機薄膜層之方法，並無特別限制，例如適宜採用真空蒸鍍法、濺鍍法、離子鍍覆法等物理蒸鍍法(PVD(Physical Vapor Deposition；物理氣相沈積)法)、或化學蒸鍍法(CVD(Chemical Vapor Deposition；化學氣相沈積)法)等公知的蒸鍍法即可。以下，以氧化矽／氧化鋁系薄膜為例說明形成無機薄膜層之典型方法。例如，於採用真空蒸鍍法之情形時，可較佳地使用  $\text{SiO}_2$  與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之混合物、或  $\text{SiO}_2$  與 Al 之混合物等作為蒸鍍原料。作為該等蒸鍍原料，可使用通常粒子，此時，各粒子的大小較理想為蒸鍍時的壓力不變化之程度的大小，較佳的粒徑為 1nm 至 5nm。加熱可採用電阻加熱、高頻感應加熱、電子束加熱、雷射加熱等方式。另外，亦可採用導入氧、氮、氫、氫、二氧化碳、水蒸氣等作為反應氣體，或者使用臭氧添加、離子輔助等方法之反應性蒸鍍。進而，可對被蒸鍍體(供於蒸鍍之積層膜)施加偏壓，或者將被蒸鍍體加熱或冷卻等，成膜條件亦可任意地變更。關於此種蒸鍍材料、反應氣體、被蒸鍍體的偏壓、加熱／冷卻等，於採用濺鍍法或 CVD 法之情形時亦可同樣地變更。

【0051】 本發明中，作為於基材層積層有無機薄膜層之保護膜形成前的阻氣性積層膜的特性，較佳為藉由使用熱機械分析儀，以初期荷重 0.2g、升溫速度  $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$  自  $25^\circ\text{C}$  升溫至  $160^\circ\text{C}$  後，以降溫速度  $-10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$  降溫至  $50^\circ\text{C}$  而獲得之尺寸變化曲線中，升溫過程中的相對於膜原長的尺寸變化率的最大值設為  $A_{\text{max}}(\%)$ ，降溫過程中的相對於膜原長的尺

寸變化率的最小值設為  $A_{\min}(\%)$ 時，MD 方向的最大尺寸變化率( $A_{\max} - A_{\min}$ )為 0.5%至 3%以下。

上述測定中，升溫過程中的尺寸變化率大表示加熱時容易伸長，降溫過程中的尺寸變化率大表示在加熱後冷卻之過程中收縮而尺寸發生變化。因此，上述所表示之最大尺寸變化率大表示保護膜形成步驟或利用蒸煮處理等對食品進行加熱／冷卻時的尺寸的增減變大。

【0052】 上述所表示之最大尺寸變化率的上限較佳為 2%以下，進而較佳為 1.8%以下，最佳為 1.6%以下。若最大尺寸變化率超過 2%，則在將使用該層壓積層體作為包裝袋之食品進行蒸煮殺菌處理後，有阻氣層受到損傷而阻氣性降低之情況。

【0053】 [保護層及其形成方法]

說明本發明之阻氣性積層膜中的保護層及其形成方法。

本發明之阻氣性積層膜於前述無機薄膜層上具有保護層。例如，於無機薄膜層為金屬氧化物層之情形時，膜並非完全緻密的膜，而是散佈有微小的缺陷部分。於金屬氧化物層上塗敷後述之特定的保護層用樹脂組成物而形成保護層，藉此保護層用樹脂組成物中的樹脂滲透至金屬氧化物層的缺陷部分，結果可獲得阻氣性穩定之效果。此外，藉由保護層本身亦使用具有阻氣性之材料，可大幅提高阻氣性積層膜的阻氣性能。

【0054】 作為前述保護層，可列舉：於胺基甲酸酯系樹脂、聚酯系樹脂、丙烯酸系樹脂、鈦酸酯系樹脂、異氰酸酯系樹脂、亞胺系樹脂、聚丁二烯系樹脂等樹脂中，添加環氧系硬化劑、異氰酸酯系硬化劑、三聚氰胺系硬化劑等硬化劑而成之層。作為前述樹脂的溶劑，例如可列舉：苯、甲苯等芳香族系溶劑；甲醇、乙醇等醇系溶劑；丙酮、甲基乙基酮

等酮系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶劑；乙二醇單甲醚等多元醇衍生物系之溶劑等。

另外，作為前述保護層，亦較佳為保護層至少由水溶性高分子與金屬烷氧化物及其水解物所構成之層。

**【0055】** 較佳為胺基甲酸酯樹脂，原因在於，胺基甲酸酯鍵的極性基與無機薄膜層相互作用，並且藉由存在非晶部分而亦具有柔軟性，因此即便在施加彎曲負載時，亦可抑制對無機薄膜層之損傷。

胺基甲酸酯樹脂的酸值較佳為10mgKOH/g至60mgKOH/g之範圍內。更佳為15mgKOH/g至55mgKOH/g之範圍內，進而較佳為20mgKOH/g至50mgKOH/g之範圍內。若胺基甲酸酯樹脂的酸值為前述範圍，則在製成水分散液時液穩定性提高，另外，保護層可均勻地堆積於高極性的無機薄膜上，因此塗佈外觀變得良好。

胺基甲酸酯樹脂的玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)較佳為80℃以上，更佳為90℃以上。藉由將T<sub>g</sub>設為80℃以上，可減小濕熱處理過程(升溫～保溫～降溫)中的分子運動所致之保護層的膨潤。

**【0056】** 就阻氣性提高之方面而言，胺基甲酸酯樹脂更佳為使用含有芳香族二異氰酸酯或芳香脂肪族二異氰酸酯作為主要構成成分之胺基甲酸酯樹脂。其中，尤佳為含有間苯二甲基二異氰酸酯成分。藉由使用上述樹脂，可藉由芳香環彼此的堆疊效果而進一步提高胺基甲酸酯鍵的凝聚力，結果可獲得良好的阻氣性。

**【0057】** 本發明中，較佳為將胺基甲酸酯樹脂中的芳香族二異氰酸酯或芳香脂肪族二異氰酸酯的比率設為在多異氰酸酯成分 100 莫耳%中為 50 莫耳%至 100 莫耳%之範圍。芳香族二異氰酸酯或芳香脂肪族二異氰酸酯的合計量的比率較佳為 60 莫耳%至 100 莫耳%，更佳為 70 莫耳

%至 100 莫耳%，進而較佳為 80 莫耳%至 100 莫耳%。作為此種樹脂，可較佳地使用由三井化學公司市售之「Takelac(註冊商標)WPB」系列。若芳香族二異氰酸酯或芳香脂肪族二異氰酸酯的合計量的比率未達 50 莫耳%，則有可能無法獲得良好的阻氣性。

【0058】 就提高與無機薄膜層之親和性之觀點而言，前述胺基甲酸酯樹脂較佳為具有羧酸基(羧基)。為了向胺基甲酸酯樹脂中導入羧酸(鹽)基，例如只要將作為多元醇成分的二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸等具有羧酸基之多元醇化合物作為共聚成分導入即可。另外，只要在合成含羧酸基之胺基甲酸酯樹脂後，藉由鹽形成劑進行中和，則可獲得水分散體的胺基甲酸酯樹脂。作為鹽形成劑的具體例，可列舉：氨、三甲基胺、三乙基胺、三異丙基胺、三正丙基胺、三正丁基胺等三烷基胺類；N-甲基嗎啉、N-乙基嗎啉等 N-烷基嗎啉類；N-二甲基乙醇胺、N-二乙基乙醇胺等 N-二烷基乙醇胺類等。該等可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0059】 如上所述，亦較佳為保護層至少由水溶性高分子與金屬烷氧化物及其水解物所構成之層。

作為用以形成本發明中的保護層之金屬烷氧化物，可使用先前公知的金屬烷氧化物。例如，本發明中的保護層可如日本專利特開 2007-196550 號公報中所記載般，將塗佈劑塗佈於在基材膜積層有無機薄膜層之膜中的無機薄膜層側而形成薄膜並進行加熱乾燥而獲得，前述塗佈劑係將包含具有羥基之水溶性高分子及 1 種以上之金屬烷氧化物及／或金屬烷氧化物水解物之水溶液或水與醇之混合溶液作為溶劑。

【0060】 本發明中的保護層的厚度並無特別限定，於加熱乾燥後的厚度未達 0.01 $\mu\text{m}$  之情形時，有不易獲得均勻的薄膜層，無法獲得充分的阻氣性之情形。另外，於厚度超過 50 $\mu\text{m}$  之情形時，容易於薄膜層產生

龜裂。因此，保護層的厚度較佳為  $0.01\mu\text{m}$  至  $50\mu\text{m}$ ，更佳為  $0.1\mu\text{m}$  至  $10\mu\text{m}$  之範圍。

【0061】 作為保護層的形成方法，可採用浸漬法、輥式塗佈法、凹版塗佈法、反向塗佈法、氣刀塗佈法、刮刀塗佈法、模具塗佈法、網版印刷法、噴霧塗佈法、凹版膠版印刷等。

【0062】 [阻氣性積層膜(基材層／無機薄膜層／保護層)]

本發明之阻氣性積層膜的MD方向(縱延伸方向)的於 $150^{\circ}\text{C}$ 加熱15分鐘後的熱收縮率的上限較佳為4.0%，更佳為3.0%，進而較佳為2%。若超過上限，則有因保護膜的形成步驟或如蒸煮殺菌處理的高溫處理中所產生的基材層膜的尺寸變化而於無機薄膜層產生破裂，阻氣性降低之虞，不僅如此，亦有因印刷等加工時的尺寸變化，而引起間距偏差等之情況。

【0063】 本發明中的阻氣性積層膜的 MD 方向的於  $150^{\circ}\text{C}$  加熱 15 分鐘後的熱收縮率的下限較佳為 1%。若未達上述下限，則有因形成無機薄膜層後的保護膜形成步驟中所施加之張力而容易伸長，阻氣性降低之虞。另外，有力學性質變脆之情況。

【0064】 本發明中的阻氣性積層膜的 TD 方向(橫延伸方向)的於  $150^{\circ}\text{C}$  加熱 15 分鐘後的熱收縮率的上限較佳為 3.0%，更佳為 2.0%，進而較佳為 1%。若超過上限，則有因保護膜的形成步驟或如蒸煮殺菌處理的高溫處理中所產生的基材層膜的尺寸變化而於無機薄膜層產生破裂，阻氣性降低之虞，不僅如此，亦有因印刷等加工時的尺寸變化，而引起間距偏差等之情況。

【0065】 本發明中的阻氣性積層膜的 TD 方向的於  $150^{\circ}\text{C}$  加熱 15 分鐘後的熱收縮率的下限較佳為-1.0%。若未達上述下限，則亦無法獲得更高的改善效果。另外，有力學性質變脆之情況。

【0066】 本發明之保護層形成後的阻氣性積層膜於藉由使用熱機械分析儀，以初期荷重 0.2g、升溫速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$  自  $25^{\circ}\text{C}$  升溫至  $160^{\circ}\text{C}$  後，以降溫速度  $-10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$  降溫至  $50^{\circ}\text{C}$  而獲得之尺寸變化曲線中，升溫過程中的相對於膜原長的尺寸變化率的最大值設為  $A_{\text{max}}(\%)$ ，降溫過程中的相對於膜原長的尺寸變化率的最小值設為  $A_{\text{min}}(\%)$  時，MD 方向的最大尺寸變化率( $A_{\text{max}} - A_{\text{min}}$ )為 2% 以下。

上述測定中，升溫過程中的尺寸變化率大表示加熱時容易伸長，降溫過程中的尺寸變化率大表示在加熱後冷卻之過程中收縮而尺寸發生變化。因此，上述所表示之最大尺寸變化率大表示阻氣膜製造時的保護膜形成步驟或利用蒸煮處理等對食品進行加熱／冷卻時的尺寸的增減變大。

【0067】 上述所表示之最大尺寸變化率的上限較佳為 2% 以下，進而較佳為 1.8% 以下，最佳為 1.6% 以下。若最大尺寸變化率超過 2%，則在將使用該層壓積層體作為包裝袋之食品進行蒸煮殺菌處理後，有阻氣層受到損傷而阻氣性降低之情況。

【0068】 本發明之阻氣性積層膜的穿刺強度的下限為  $0.6\text{N}/\mu\text{m}$ 。若為  $0.6\text{N}/\mu\text{m}$  以上，則用作袋時強度變得充分。本發明之阻氣性積層膜的穿刺強度的上限並無特別限定，較佳為  $1.5\text{N}/\mu\text{m}$ ，更佳為  $1.0\text{N}/\mu\text{m}$ ，進而較佳為  $0.74\text{N}/\mu\text{m}$ 。穿刺強度的上限有助於保持與膜的韌性的強度等其他特性之平衡。

#### 【0069】 [層壓積層體及其形成方法]

於將本發明之積層膜用作包裝材料之情形時，較佳為形成稱作密封劑之熱封性樹脂層。熱封性樹脂層通常設置於無機薄膜層上側，但有時亦設置於基材層膜的外側(無機薄膜層側的相反側的面)。通常藉由擠出層

壓法或乾式層壓法而形成熱封性樹脂層。作為形成熱封性樹脂層之熱塑性聚合物，只要可充分地表現密封劑接著性即可，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)等聚乙烯樹脂類、聚丙烯樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯- $\alpha$ -烯烴無規共聚物、離子聚合物樹脂等。

【0070】 進而，對於本發明之層壓積層體，亦可於該層壓積層體的外側及／或層間積層至少 1 層以上之印刷層或其他塑膠基材及／或紙基材。作為形成印刷層之印刷油墨，可較佳地使用水性及溶劑系之含樹脂之印刷油墨。此處，作為印刷油墨中所使用之樹脂，可例示：丙烯酸系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、聚酯系樹脂、氯乙烯系樹脂、乙酸乙烯酯共聚樹脂及該等之混合物。亦可使印刷油墨中含有抗靜電劑、光線阻斷劑、紫外線吸收劑、塑化劑、滑劑、填料、著色劑、穩定劑、潤滑劑、消泡劑、交聯劑、耐黏連劑、抗氧化劑等公知的添加劑。作為用以設置印刷層之印刷方法，並無特別限定，可使用膠版印刷法、凹版印刷法、網版印刷法等公知的印刷方法。印刷後的溶劑的乾燥可使用熱風乾燥、熱輥乾燥、紅外線乾燥等公知的乾燥方法。

【0071】 根據以上內容，本發明之層壓積層體的耐破袋性、耐彎曲性優異，且即便在製袋加工前後、製袋加工後進而用於如乾貨包裝之硬內容物之包裝，或者用於實施如蒸煮殺菌般的嚴酷的濕熱處理後之用途，亦具有優異的阻氣性。

#### [實施例]

【0072】 其次，藉由實施例更詳細地說明本發明，但本發明並不限定於以下之例。此外，膜之評價係藉由以下之測定法進行。

【0073】 [基材層膜的厚度]

依據JIS K7130-1999 A法，使用度盤規測定。

【0074】 [阻氣性積層膜的熱收縮率]

聚酯膜的熱收縮率係除設為試驗溫度150℃、加熱時間15分鐘以外，其餘是利用JIS-C-2151-2006.21中所記載之尺寸變化試驗法測定。試片係依據21.1(a)中所記載而使用。

【0075】 [保護層形成前後的阻氣性積層膜的 MD 方向的最大尺寸變化率]

針對保護層形成前的阻氣性積層膜及保護層形成後的阻氣性積層膜，使用島津製作所公司製造的熱機械分析儀(TMA；Thermal Mechanical Analyzer)自室溫升溫至160℃後，自160℃降溫至50度，測定積層膜的尺寸變化。其中，升溫降溫速度設為10℃/分鐘，測定樣品的寬度設為4mm，測定樣品的長度設為10mm，初期荷重設為0.2g。自所獲得之溫度-尺寸變化曲線，讀取升溫過程中的相對於膜原長的尺寸變化率的最大值Amax(%)、降溫過程中的相對於膜原長的尺寸變化率的最小值Amin(%)，算出MD方向的最大尺寸變化率(Amax－Amin)。

【0076】 [層壓積層體之製作]

於後述之實施例1至實施例7及比較例1至比較例4所示之阻氣性積層膜的保護層側，使用胺基甲酸酯系2液硬化型接著劑(將三井化學公司製造的「Takelac(註冊商標)A525S」與「Takenate(註冊商標)A50」以13.5：1(質量比)之比率調配)，藉由乾式層壓法，貼合厚度70μm之無延伸聚丙烯膜(東洋紡股份有限公司製造的「P1147」)作為熱封性樹脂層，於40℃實施4天老化，藉此獲得評價用層壓積層體。此外，由胺基甲酸酯系2液硬化型接著劑形成之接著劑層的乾燥後的厚度均為4μm。

**【0077】 [層壓積層體的耐針孔性]**

將前述之層壓積層體切斷成20.3cm(8吋)×27.9cm(11吋)之大小，將該切斷後的長方形測試膜於溫度23℃且相對濕度50%之條件下放置24小時以上而進行調節。然後，將該長方形測試膜捲起而製成長度20.32cm(8吋)之圓筒狀。然後，將該圓筒狀膜的一端固定於揉搓測試機(Gelbo Flex Tester)(理學工業公司製造，NO.901型)(依據MIL-B-131C之標準)的圓盤狀固定頭的外周，將圓筒狀膜的另一端固定於與固定頭隔開17.8cm(7吋)而對向的測試機的圓盤狀可動頭的外周。然後，將1循環的彎曲測試以每1分鐘40循環之速度連續地反復2000循環，前述1循環的彎曲測試係使可動頭向固定頭的方向沿著平行對向之兩頭之軸接近7.6cm(3.5吋)之期間旋轉440°，繼而不旋轉而直行6.4cm(2.5吋)後，反向地執行該等動作而使可動頭恢復至最初的位置。在5℃實施。然後，計測經測試後的膜中的除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)內的部分所產生的針孔數(亦即，計測每497cm<sup>2</sup>(77平方吋)的針孔數)。

**【0078】 [層壓積層體的耐破袋性]**

將前述之層壓積層體切割成15cm見方之大小，以密封劑成為內側之方式重疊2片，將3邊以160℃之密封溫度、密封寬度1.0cm進行熱封，藉此獲得內部尺寸13cm之3邊密封袋。於所獲得之3邊密封袋中填充水250mL後，利用熱封將第4邊之口封閉，製作填充有水之4邊密封袋。使所獲得之4邊密封袋於室溫5℃、相對濕度35%之環境下，自高度100cm之位置掉落至混凝土板上，計數產生破裂或針孔為止之掉落次數。

**【0079】 [層壓積層體的氧透過度(OTR；Oxygen Transmission Rate)]**

針對前述之層壓積層體，依據JIS-K7126-2之電解感測器法(附錄A)，使用氧透過度測定裝置(MOCON公司製造的「OX-TRAN 2/20」)，於溫度23℃、相對濕度65%之氛圍下，測定常態下的氧透過度。此外，氧透過度之測定係於氧自基材層膜側往密封劑側透過之方向上進行。

**【0080】 [層壓積層體的蒸煮後的氧透過度(OTR)]**

針對前述之層壓積層體，進行於130℃之熱水中保持30分鐘之濕熱處理，於40℃乾燥1天(24小時)，對所獲得之濕熱處理後的層壓積層體與上述同樣地測定氧透過度。

**【0081】 [層壓積層體的水蒸氣透過度(WVTR；Water Vapor Transmission Rate)]**

針對前述之層壓積層體，依據JIS-K7129-1992 B法，使用水蒸氣透過度測定裝置(MOCON公司製造的「PERMATRAN-W1A」)，於溫度40℃、相對濕度90RH%之氛圍下，測定常態下的水蒸氣透過度。此外，水蒸氣透過度之測定係於水蒸氣自基材層膜側往密封劑側透過之方向上進行。

**【0082】 [層壓積層體的蒸煮後的水蒸氣透過度(WVTR)]**

針對前述之層壓積層體，進行於130℃之熱水中保持30分鐘之濕熱處理，於40℃乾燥1天(24小時)，對所獲得之濕熱處理後的層壓積層體與上述同樣地測定水蒸氣透過度。

**【0083】** 以下，記載本實施例及比較例中所使用之原料樹脂及塗敷液的詳情。

1)PBT樹脂：後述之基材層膜A1至基材層膜A11之膜製作中所使用之PBT樹脂係使用1100-211XG(CHANG CHUN PLASTICS CO.,LTD.，固有黏度1.28dl/g)。

2)PET樹脂：後述之基材層膜A1至基材層膜A11之膜製作中所使用之PET樹脂係使用東洋紡公司製造的固有黏度0.62dl/g之PET樹脂。

【0084】 3)易接著層用之具有噁唑啉基之樹脂(A)：作為具有噁唑啉基之樹脂，準備了市售之含水溶性噁唑啉基之丙烯酸酯(日本觸媒公司製造的「Epocros(註冊商標)WS-300」；固形物成分 10%)。該樹脂中的噁唑啉基量為 7.7mmol/g。

【0085】 4)易接著層用之丙烯酸樹脂(B)：作為丙烯酸樹脂，準備了市售之丙烯酸酯共聚物之 25 質量%乳液(Nichigo-Mowinyl(股)公司製造的「Mowinyl(註冊商標)7980」。該丙烯酸樹脂(B)的酸值(理論值)為 4mgKOH/g。

【0086】 5)易接著層用之胺基甲酸酯樹脂(C)：作為胺基甲酸酯樹脂，準備了市售之聚酯胺基甲酸酯樹脂之分散液(三井化學公司製造的「Takelac(註冊商標)W605」；固形物成分 30%)。該胺基甲酸酯樹脂的酸值為 25mgKOH/g，利用 DSC(Differential Scanning Calorimetry；示差掃描熱量計)所測定之玻璃轉移溫度(Tg)為 100℃。另外，藉由 1H-NMR(Proton Nuclear Magnetic Resonance，質子核磁共振)所測定之芳香族二異氰酸酯或芳香脂肪族二異氰酸酯相對於多異氰酸酯成分整體之比率為 55 莫耳%。

【0087】 6)保護層用之胺基甲酸酯樹脂(D)：作為胺基甲酸酯樹脂，準備了市售之含間苯二甲基之胺基甲酸酯樹脂之分散液(三井化學公司製造的「Takelac(註冊商標)WPB341」；固形物成分 30%)。該胺基甲酸酯樹脂的酸值為 25mgKOH/g，利用 DSC 所測定之玻璃轉移溫度(Tg)為 130℃。另外，藉由 1H-NMR 所測定之芳香族二異氰酸酯或芳香脂肪族二異氰酸酯相對於多異氰酸酯成分整體之比率為 85 莫耳%。

**【0088】 7)易接著層中所使用之塗敷液 1**

按照下述之調配比率混合各材料，製作塗佈液(易接著層用樹脂組成物)。

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%

胺基甲酸酯樹脂(C) 2.00質量%

**【0089】 8)保護層中所使用之塗敷液 2**

將下述之塗劑混合而製作塗敷液2。此處，胺基甲酸酯樹脂(D)的固形物成分換算的質量比如下所示。

水 60.00質量%

異丙醇 30.00質量%

胺基甲酸酯樹脂(D) 10.00質量%

**【0090】 7)保護層中所使用之塗敷液 3**

將下述之塗劑1至塗劑3混合而製作塗敷液3。

<塗劑1>

於四乙氧基矽烷18g及甲醇10g中添加鹽酸(0.1N)72g，攪拌20分鐘使之水解而成的固形物成分5質量%(SiO<sub>2</sub>換算)之水解溶液。

<塗劑2>

聚乙烯醇之5質量%水/甲醇溶液(水/甲醇質量比=95/5)。

<塗劑3>

於 $\beta$ -(3,4環氧環己基)三甲氧基矽烷及異丙醇(IPA溶液)中緩慢地添加鹽酸(1N)，攪拌30分鐘使之水解後，利用水/IPA = 1/1溶液進行水解，調整為固形物成分5質量%( $R_2Si(OH)_3$ 換算)之水解溶液。

【0091】 以下，記載各實施例及比較例中所使用之基材層膜之製作方法。

#### <基材層膜之製作；實施例1-1、實施例1-2>

使用單軸擠出機，將聚對苯二甲酸丁二酯樹脂80質量%與聚對苯二甲酸乙二酯樹脂20質量%混合，於所得混合樹脂中，以二氧化矽濃度相對於混合樹脂成為900ppm之方式調配作為惰性粒子的平均粒徑 $2.4\mu m$ 之二氧化矽粒子而形成混合物，使所形成之混合物於 $290^{\circ}C$ 熔融後，將熔融線導入至12元件之靜態混合器。藉此，進行聚對苯二甲酸丁二酯熔融體之分割／積層，獲得由相同原料所構成之多層熔融體。自 $265^{\circ}C$ 之T型模進行澆鑄，藉由靜電密接法密接於 $15^{\circ}C$ 之冷卻輥而獲得未延伸片。

繼而，於 $60^{\circ}C$ 沿MD方向進行2.9倍輥延伸。將剛縱延伸後的膜通入熱風加熱器中設定為 $80^{\circ}C$ 之加熱爐，利用加熱爐的入口與出口的輥間的速度差，沿MD方向進行5%鬆弛處理。然後，藉由表面溫度設定為 $25^{\circ}C$ 之冷卻輥將經縱延伸之膜強制地冷卻，繼而，通入拉幅機於 $90^{\circ}C$ 沿TD方向進行4.0倍延伸，於 $200^{\circ}C$ 實施3秒之張緊熱處理及1秒之9%之TD方向的緩和處理後，將兩端之固持部切斷去除各10%而獲得厚度為 $15\mu m$ 之PBT膜之軋輥。所獲得之膜的製膜條件、物性及評價結果示於表1。

基材層膜的雙軸延伸膜的製膜步驟中，在MD方向延伸後藉由噴注式棒式塗佈法塗佈易接著層用樹脂組成物(塗佈液1)。然後，一面乾燥一面導入至拉幅機，於預熱溫度 $70^{\circ}C$ 使溶媒揮發、乾燥。繼而，按照表1及表

2所示之製膜條件沿TD方向進行延伸、熱處理及鬆弛，獲得於厚度15 $\mu$ m的PBT膜的單面形成有易接著層之積層膜A1。

【0092】 <基材層膜之製作；實施例 1-2 至實施例 1-7、比較例 1-1 至比較例 1-4 及實施例 2-2 至實施例 2-7、比較例 2-1 至比較例 2-4>

將MD延伸倍率、MD鬆弛率、TD方向的鬆弛率變更為表1及表2所示之條件，除此以外，以與基材層膜1相同的方式製作基材層膜A2至基材層膜A11。

【0093】 以下，記載各實施例及比較例中的無機薄膜層的形成方法。

<氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )無機薄膜層之形成>

作為無機薄膜層M1，對實施例之基材層膜A1至基材層膜A5及比較例之基材層膜A8至基材層膜11進行氧化鋁之蒸鍍。對基材膜蒸鍍氧化鋁之方法係將膜設置於連續式真空蒸鍍機的捲出側，經由冷卻金屬鼓移行而捲取膜。此時，將連續式真空蒸鍍機減壓至 $10^{-4}$ Torr以下，自冷卻鼓的下部於氧化鋁製坩堝中裝填純度99.99%之金屬鋁，使金屬鋁加熱蒸發，一面對該金屬鋁的蒸汽中供給氧而進行氧化反應，一面附著堆積於膜上，形成厚度30nm之氧化鋁膜。

【0094】 <二氧化矽與氧化鋁之複合氧化物( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )無機薄膜層之形成>

作為無機薄膜層M2，於實施例之基材膜A6及基材膜A7，利用電子束蒸鍍法形成二氧化矽與氧化鋁之複合氧化物層。作為蒸鍍源，使用3mm至5mm左右之粒子狀 $\text{SiO}_2$ (純度99.9%)及 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (純度99.9%)。以此方式獲得之膜(無機薄膜層／易接著層含有膜)中的無機薄膜層( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合

氧化物層)的膜厚為13nm。另外，該複合氧化物層的組成為SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(質量比)=60/40。

【0095】 <保護層之形成 1>

於形成於前述之基材層膜A1至基材層膜A11之無機薄膜層上，藉由線棒塗佈法塗佈塗敷液2，於200℃乾燥15秒，獲得保護層。乾燥後的塗佈量為0.190g/m<sup>2</sup>(Dry)。

以如上方式製作於基材層膜上具備易接著層／無機薄膜層／保護層之阻氣性積層膜。

【0096】 <保護層之形成 2>

於形成於前述之基材層膜A1至基材層膜A11之無機薄膜層上，將使塗材1、塗材2、塗材3以調配比(質量%)成為70/20/10之方式混合而成之塗敷液3於200℃乾燥15秒，形成乾燥後的塗佈量0.190g/m<sup>2</sup>(Dry)的保護層。

以如上方式製作於基材層膜上具備易接著層／無機薄膜層／保護層之阻氣性積層膜。

【0097】 實施例及比較例中所獲得之阻氣性積層膜的評價結果示於表 1 及表 2。

【0098】 [表 1]

| 項目      |     | 單位  | 實施例  |      |      |      |      |      |      | 比較例  |      |      |      |
|---------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|         |     |     | 1-1  | 1-2  | 1-3  | 1-4  | 1-5  | 1-6  | 1-7  | 1-1  | 1-2  | 1-3  | 1-4  |
| PBT     |     | 質量% | 80   | 80   | 90   | 80   | 65   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 55   |
| PET     |     | 質量% | 20   | 20   | 10   | 20   | 35   | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   | 45   |
| 延伸倍率    | MD  | 倍   | 2.9  | 3.1  | 3.8  | 2.9  | 2.9  | 2.9  | 2.9  | 3.3  | 3.3  | 3.1  | 3.1  |
|         | TD  | 倍   | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    |
| MD 鬆弛   | 溫度  | ℃   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | -    | -    | 80   | 80   |
|         | 鬆弛率 | %   | 5    | 3    | 9    | 8    | 5    | 5    | 5    | -    | -    | 20   | 5    |
| 總 MD 倍率 |     | 倍   | 2.76 | 3.01 | 3.46 | 2.67 | 2.76 | 2.76 | 2.76 | 3.30 | 3.30 | 2.48 | 2.95 |
| 熱固定溫度   |     | ℃   | 200  | 200  | 200  | 200  | 200  | 200  | 200  | 200  | 215  | 200  | 200  |

|              |        |      |                            |                                |                                |                                |                                |                                |                                                  |                                                  |                                |                                |                                |                                |
|--------------|--------|------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| TD 鬆弛率       |        |      | %                          | 9                              | 9                              | 7                              | 9                              | 9                              | 9                                                | 3                                                | 9                              | 9                              | 9                              | 9                              |
| 厚度           |        |      | μm                         | 15                             | 15                             | 15                             | 15                             | 15                             | 15                                               | 15                                               | 15                             | 15                             | 15                             | 15                             |
| 基材膜          |        |      | -                          | A1                             | A2                             | A3                             | A4                             | A5                             | A6                                               | A7                                               | A8                             | A9                             | A10                            | A11                            |
| 易接著層中所使用之塗敷液 |        |      | -                          | 塗敷液 1                          | 塗敷液 1                          | 塗敷液 1                          | 塗敷液 1                          | 塗敷液 1                          | 塗敷液 1                                            | 塗敷液 1                                            | 塗敷液 1                          | 塗敷液 1                          | 塗敷液 1                          | 塗敷液 1                          |
| 無機薄膜層        |        |      | -                          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 保護層中所使用之塗敷液  |        |      | -                          | 塗敷液 2                          | 塗敷液 2                          | 塗敷液 2                          | 塗敷液 2                          | 塗敷液 2                          | 塗敷液 2                                            | 塗敷液 2                                            | 塗敷液 2                          | 塗敷液 2                          | 塗敷液 2                          | 塗敷液 2                          |
| 熱收縮率         | MD     |      | %                          | 2.5                            | 3.2                            | 3.6                            | 1.2                            | 2.0                            | 2.5                                              | 2.5                                              | 4.5                            | 0.1                            | 0.1                            | 3.4                            |
|              | TD     |      | %                          | 0.1                            | 0.1                            | 0.5                            | 0.1                            | 0.1                            | 0.1                                              | 2.8                                              | 0.1                            | 0.1                            | 0.0                            | 0.1                            |
| 穿刺強度         |        |      | N/μm                       | 0.70                           | 0.72                           | 0.77                           | 0.65                           | 0.61                           | 0.70                                             | 0.70                                             | 0.75                           | 0.57                           | 0.59                           | 0.56                           |
| 最大尺寸變化率      | 保護膜形成前 |      | %                          | 2.2                            | 2.6                            | 2.9                            | 1.1                            | 1.9                            | 2.2                                              | 2.2                                              | 3.5                            | 0.5                            | 0.4                            | 2.5                            |
|              | 保護膜形成後 |      | %                          | 1.3                            | 1.6                            | 1.8                            | 0.6                            | 1.1                            | 1.3                                              | 1.3                                              | 2.5                            | 0.7                            | 0.3                            | 1.5                            |
| 耐破袋性         |        |      | 次                          | 50                             | 50                             | 50                             | 45                             | 41                             | 50                                               | 50                                               | 45                             | 10                             | 30                             | 8                              |
| 耐針孔性         |        |      | 個                          | 5                              | 5                              | 5                              | 3                              | 8                              | 5                                                | 5                                                | 3                              | 20                             | 15                             | 26                             |
| 阻氣性          | 常態     | OTR  | ml/m <sup>2</sup> ·day·MPa | 3.2                            | 3.3                            | 3.1                            | 3.6                            | 3.0                            | 3.3                                              | 3.3                                              | 3.8                            | 5.5                            | 5.6                            | 3.1                            |
|              |        | WVTR | g/m <sup>2</sup> ·day      | 0.4                            | 0.5                            | 0.3                            | 0.5                            | 0.4                            | 0.5                                              | 0.5                                              | 0.4                            | 0.5                            | 0.5                            | 0.4                            |
|              | 蒸煮後    | OTR  | ml/m <sup>2</sup> ·day·MPa | 3.8                            | 4.1                            | 3.9                            | 3.7                            | 3.2                            | 3.9                                              | 3.9                                              | 12                             | 16                             | 17                             | 3.9                            |
|              |        | WVTR | g/m <sup>2</sup> ·day      | 0.6                            | 0.7                            | 0.8                            | 0.7                            | 0.6                            | 0.7                                              | 0.7                                              | 1.5                            | 0.7                            | 4.4                            | 0.6                            |

【0099】 [表 2]

| 項目      |     | 單位  | 實施例  |      |      |      |      |      |      | 比較例  |      |      |      |
|---------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|         |     |     | 2-1  | 2-2  | 2-3  | 2-4  | 2-5  | 2-6  | 2-7  | 2-1  | 2-2  | 2-3  | 2-4  |
| PBT     |     | 質量% | 80   | 80   | 90   | 80   | 65   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 55   |
| PET     |     | 質量% | 20   | 20   | 10   | 20   | 35   | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   | 45   |
| 延伸倍率    | MD  | 倍   | 2.9  | 3.1  | 3.8  | 2.9  | 2.9  | 2.9  | 2.9  | 3.3  | 3.3  | 3.1  | 3.1  |
|         | TD  | 倍   | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    |
| MD 鬆弛   | 溫度  | ℃   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | -    | -    | 80   | 80   |
|         | 鬆弛率 | %   | 5    | 3    | 9    | 8    | 5    | 5    | 5    | -    | -    | 20   | 5    |
| 總 MD 倍率 |     | 倍   | 2.76 | 3.01 | 3.46 | 2.67 | 2.76 | 2.76 | 2.76 | 3.30 | 3.30 | 2.48 | 2.95 |

|              |        |      |                            |                                |                                |                                |                                |                                |                                                  |                                                  |                                |                                |                                |                                |
|--------------|--------|------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 熱固定溫度        |        |      | ℃                          | 200                            | 200                            | 200                            | 200                            | 200                            | 200                                              | 200                                              | 200                            | 215                            | 200                            | 200                            |
| TD 鬆弛率       |        |      | %                          | 9                              | 9                              | 7                              | 9                              | 9                              | 9                                                | 3                                                | 9                              | 9                              | 9                              | 9                              |
| 厚度           |        |      | μm                         | 15                             | 15                             | 15                             | 15                             | 15                             | 15                                               | 15                                               | 15                             | 15                             | 15                             | 15                             |
| 基材膜          |        |      | -                          | A1                             | A2                             | A3                             | A4                             | A5                             | A6                                               | A7                                               | A8                             | A9                             | A10                            | A11                            |
| 易接著層中所使用之塗敷液 |        |      | -                          | 塗敷液 1                          | 塗敷液 1                          | 塗敷液 1                          | 塗敷液 1                          | 塗敷液 1                          | 塗敷液 1                                            | 塗敷液 1                                            | 塗敷液 1                          | 塗敷液 1                          | 塗敷液 1                          | 塗敷液 1                          |
| 無機薄膜層        |        |      | -                          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 保護層中所使用之塗敷液  |        |      | -                          | 塗敷液 3                          | 塗敷液 3                          | 塗敷液 3                          | 塗敷液 3                          | 塗敷液 3                          | 塗敷液 3                                            | 塗敷液 3                                            | 塗敷液 3                          | 塗敷液 3                          | 塗敷液 3                          | 塗敷液 3                          |
| 熱收縮率         | MD     |      | %                          | 2.4                            | 3.1                            | 3.4                            | 1.0                            | 1.9                            | 2.3                                              | 2.3                                              | 4.4                            | 0.1                            | 0.1                            | 3.3                            |
|              | TD     |      | %                          | 0.1                            | 0.1                            | 0.5                            | 0.1                            | 0.1                            | 0.1                                              | 2.8                                              | 0.1                            | 0.1                            | 0.0                            | 0.1                            |
| 穿刺強度         |        |      | N/μm                       | 0.70                           | 0.72                           | 0.77                           | 0.65                           | 0.61                           | 0.70                                             | 0.70                                             | 0.75                           | 0.57                           | 0.59                           | 0.56                           |
| 最大尺寸變化率      | 保護膜形成前 |      | %                          | 2.2                            | 2.6                            | 2.9                            | 1.1                            | 1.9                            | 2.2                                              | 2.2                                              | 3.5                            | 0.5                            | 0.4                            | 2.5                            |
|              | 保護膜形成後 |      | %                          | 1.2                            | 1.5                            | 1.6                            | 0.5                            | 1.0                            | 1.1                                              | 1.3                                              | 2.3                            | 0.6                            | 0.2                            | 1.4                            |
| 耐破袋性         |        |      | 回                          | 50                             | 50                             | 50                             | 45                             | 41                             | 50                                               | 50                                               | 45                             | 10                             | 30                             | 8                              |
| 耐針孔性         |        |      | 個                          | 5                              | 5                              | 5                              | 3                              | 8                              | 5                                                | 5                                                | 3                              | 20                             | 15                             | 26                             |
| 阻氣性          | 常態     | OTR  | ml/m <sup>2</sup> ·day·MPa | 3.1                            | 3.2                            | 3.0                            | 3.2                            | 2.9                            | 3.2                                              | 3.2                                              | 3.5                            | 5.4                            | 5.6                            | 3.0                            |
|              |        | WVTR | g/m <sup>2</sup> ·day      | 0.6                            | 0.4                            | 0.4                            | 0.4                            | 0.3                            | 0.4                                              | 0.5                                              | 0.4                            | 0.6                            | 0.5                            | 0.4                            |
|              | 蒸煮後    | OTR  | ml/m <sup>2</sup> ·day·MPa | 3.2                            | 3.4                            | 3.2                            | 3.5                            | 3.1                            | 3.5                                              | 3.4                                              | 11                             | 15                             | 16                             | 3.5                            |
|              |        | WVTR | g/m <sup>2</sup> ·day      | 0.6                            | 0.7                            | 0.8                            | 0.5                            | 0.5                            | 0.6                                              | 0.7                                              | 1.5                            | 0.6                            | 4.3                            | 0.6                            |

【0100】 如表 1 及表 2 所示，關於藉由本發明所獲得之阻氣性積層膜，如實施例 1-1 至實施例 1-7 及實施例 2-1 至實施例 2-7 中所見，可確認藉由將最大尺寸變化率設為預定的範圍內，不會因保護膜形成而使無機薄膜層受到損傷，可表現良好的阻氣性，並且即便在蒸煮處理後，加熱～冷卻過程中的尺寸變化亦少，因此阻氣層所受之損傷減輕，可維持良好的阻氣性。進而，由於耐破袋性、耐彎曲針孔性優異，故而可較佳地用作蒸煮包裝材料。

【0101】 另一方面，比較例 1-1 及比較例 2-1 中，由於最大尺寸變化率、熱收縮率大，故而蒸煮處理後的阻氣性差。

比較例1-2及比較例2-2中，僅在如先前進行之橫延伸後的熱處理溫度，減小熱收縮率，結果穿刺強度或耐破袋性差。

比較例1-3及比較例2-3中，MD方向的鬆弛率過高，最大尺寸變化率、熱收縮率過小，結果於保護膜形成時無機薄膜層受到損傷，常態下的阻氣性差。

比較例1-4及比較例2-4中，PBT之比率少，因此即便阻氣性良好，穿刺強度或耐破袋性亦差。

[產業可利用性]

【0102】 根據本發明，可獲得一種阻氣性積層膜及使用前述阻氣性積層膜之層壓積層體，前述阻氣性積層膜的阻氣性、尺寸穩定性、加工性、耐彎曲性、耐破袋性優異，且即便於實施如蒸煮殺菌般的嚴酷的濕熱處理後之用途中，亦具有優異的阻氣性。

藉由本發明，可提供一種阻氣性積層膜及使用前述阻氣性積層膜之層壓積層體，前述阻氣性積層膜在常態下是理所當然而即便在實施濕熱處理後，阻氣性亦優異，進而，具有耐破袋性、耐彎曲性。該阻氣性積層膜具有容易製造且經濟性或生產穩定性優異，容易獲得均質的特性之優點，因此，該阻氣性積層膜可廣泛地用作食品包裝材料，故而可期待較大地貢獻於產業界。另外，亦可廣泛地用於醫藥品或工業製品等之包裝用途、太陽能電池、電子紙、有機EL元件、半導體元件等工業用途。

【符號說明】

無。

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種阻氣性積層膜，至少由基材層／無機薄膜層／保護層所構成，且滿足下述(a)至(d)之條件；

(a)基材層由包含聚對苯二甲酸丁二酯樹脂 60 質量%以上之樹脂組成物所構成；

(b)穿刺強度為  $0.6\text{N}/\mu\text{m}$  以上；

(c)於  $150^{\circ}\text{C}$  的 MD 方向的熱收縮率為 1%至 4%，TD 方向的熱收縮率為-1%至 3%；

(d)藉由使用熱機械分析儀，以初期荷重 0.2g、升溫速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$  自  $25^{\circ}\text{C}$  升溫至  $160^{\circ}\text{C}$  後，以降溫速度  $-10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$  降溫至  $50^{\circ}\text{C}$  而獲得之 MD 方向的尺寸變化曲線中，升溫過程中的相對於膜原長的尺寸變化率的最大值設為  $A_{\text{max}}(\%)$ ，降溫過程中的相對於膜原長的尺寸變化率的最小值設為  $A_{\text{min}}(\%)$ 時，最大尺寸變化率( $A_{\text{max}} - A_{\text{min}}$ )為 2% 以下。

【第2項】如請求項 1 所記載之阻氣性積層膜，其中在前述基材層與無機薄膜層之間具有易接著層。

【第3項】如請求項 1 或 2 所記載之阻氣性積層膜，其中前述無機薄膜層為由氧化鋁或氧化矽與氧化鋁之複合氧化物所構成之層。

【第4項】如請求項 2 所記載之阻氣性積層膜，其中前述易接著層由含有具有噁唑啉基之樹脂之樹脂組成物所構成。

【第5項】如請求項 1 或 2 所記載之阻氣性積層膜，其中前述保護層為含有芳香族或芳香脂肪族成分之胺基甲酸酯樹脂。

【第6項】如請求項 1 或 2 所記載之阻氣性積層膜，其中前述保護層至少由水溶性高分子與金屬烷氧化物及其水解物所構成。

【第7項】一種阻氣性積層膜之製造方法，用以製造如請求項 1 至 6

中任一項所記載之阻氣性積層膜，係將保護層形成於滿足下述(e)之條件之由基材層／無機薄膜層所構成之阻氣性積層膜；

(e)藉由將保護膜形成前的阻氣性積層膜，使用熱機械分析儀，以初期荷重 0.2g、升溫速度 10℃/分鐘自 25℃升溫至 160℃後，以降溫速度-10℃/分鐘降溫至 50℃而獲得之尺寸變化曲線中，升溫過程中的相對於膜原長的尺寸變化率的最大值設為  $A_{max}(\%)$ ，降溫過程中的相對於膜原長的尺寸變化率的最小值設為  $A_{min}(\%)$ 時，MD 方向的最大尺寸變化率( $A_{max} - A_{min}$ )為 0.5%至 3%以下。

【第8項】一種層壓積層體，至少由如請求項 1 至 6 中任一項所記載之阻氣性積層膜及密封劑層所構成，且於 120℃進行 30 分鐘之蒸煮處理後的氧透過度為  $15\text{ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$  以下，水蒸氣透過度為  $2\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$  以下。

【第9項】如請求項 8 所記載之層壓積層體，其中於阻氣性積層膜的基材層側的面積層有雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯膜。

【第10項】一種包裝袋，由如請求項 8 或 9 所記載之層壓積層體所構成。

【第11項】如請求項 10 所記載之包裝袋，用於蒸煮用。

【第12項】如請求項 10 所記載之包裝袋，用於微波爐加熱用。

【第13項】如請求項 10 所記載之包裝袋，用於真空包裝用。

【發明圖式】

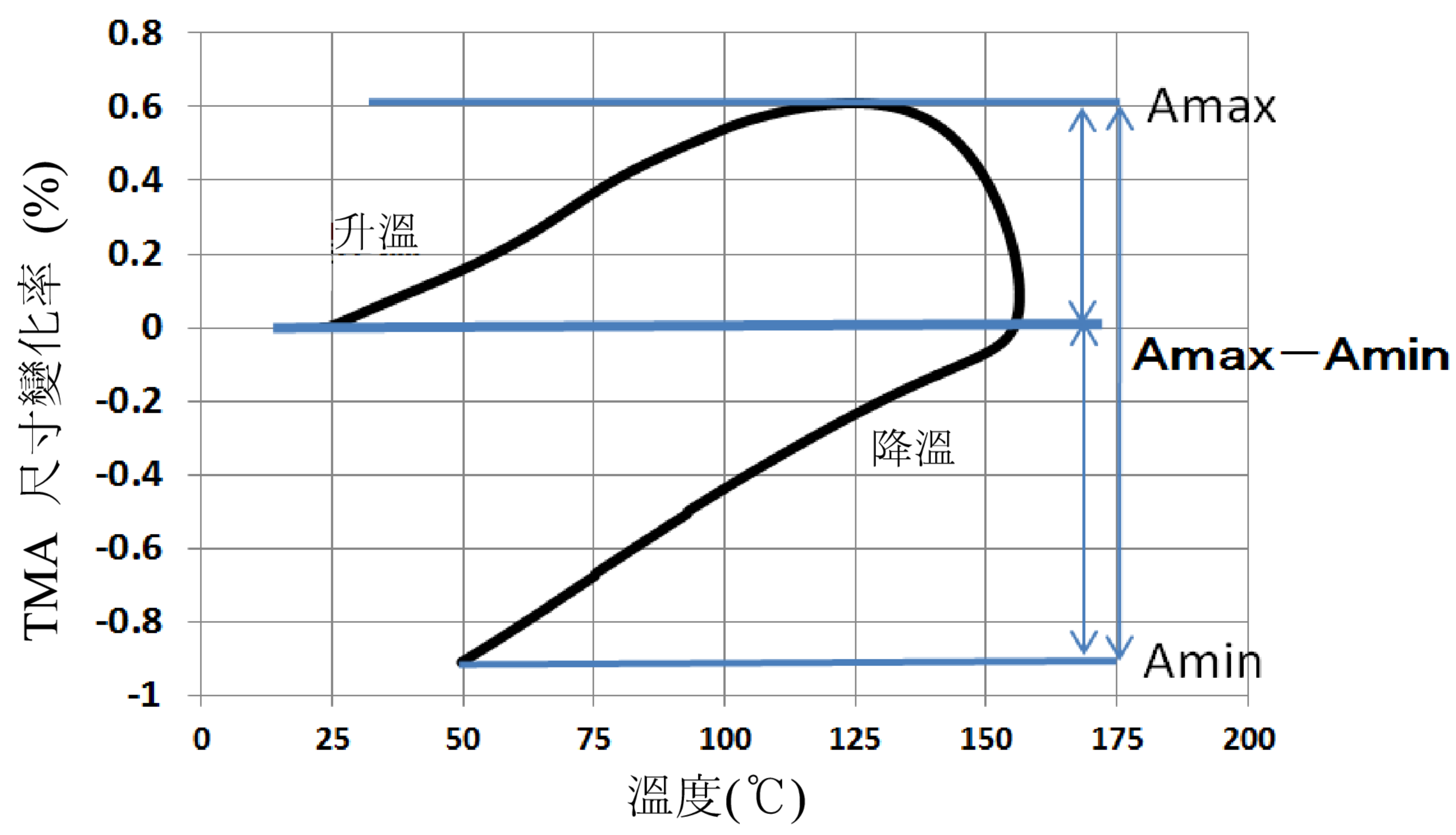


圖1