

本告

321664

Int. · Cl⁶

發明專利說明書

一、發明 創作名稱	中 文	雙軸拉伸聚酯薄膜
	英 文	BIAXIALLY ORIENTED POLYESTER FILM
二、發明 創作人	姓 名	1. 村上 敬 2. 市橋 哲夫 3. 長谷川 欣治
	籍 貫 (國籍)	1. 日 本 2. 日 本 3. 日 本
	住、居所	1. 愛媛縣松山市南吉田町 2750-1-45 2. 愛媛縣松山市南吉田町 2750-1-40 3. 東京都八王子市北野台 1-7-9
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商・帝人股份有限公司 帝人株式會社
	籍 貫 (國籍)	日 本
	住、居所 (事務所)	大阪府大阪市中央區南本町1丁目6番7號
	代 表 人 姓 名	板垣 宏

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

糸

六、申請專利範圍公告本

第 82104540 號「雙軸拉伸聚酯薄膜」專利案

(86年 8月 13日 修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種雙軸拉伸聚酯薄膜，其特徵如下：

- (A) 其係由以氧化鋅做為聚縮合觸媒，以對苯二甲酸乙二酯為主要重複單位，且與 6-20 莫耳 % 之選自異苯二甲酸、己二酸及二甘醇之至少一種共聚成份予以共聚合而製得的芳香族共聚酯所組成，該共聚酯的熔點介於 210-245℃ 之間，玻璃轉移溫度則在 50℃ 以上，
- (B) 其厚度方向折射率介於 1.505-1.55 之間，平面方向折射率則介於 1.61-1.66 之間，
- (C) 當其層合在金屬板表面之後進行深拉成形時具備極佳的成形加工性。

2. 如申請專利範圍第 1 項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其中芳香族共聚酯 (A) 之熔點介於 215-240℃ 之間。

3. 如申請專利範圍第 1 項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其中芳香族共聚酯之玻璃轉移溫度在 60℃ 以上。

4. 如申請專利範圍第 1 項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其中芳香族共聚酯包括以對苯二甲酸乙二酯為主重複單位，而以異苯二甲酸乙二酯為副重複單位。

5. 如申請專利範圍第 1 項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其中芳香族共聚酯之末端羧基濃度至少在 35 當量 / 10⁶ g 以上。

6. 如申請專利範圍第 1 項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其中芳

六、申請專利範圍

香族共聚酯中乙醛之含量在20ppm以下。

7.如申請專利範圍第1項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其中芳香族共聚酯之固有黏度介於0.52-0.8之間。

8.如申請專利範圍第1項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其中芳香族共聚酯之末端甲基濃度是在15當量/10⁶g以下。

9.如申請專利範圍第1項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其中芳香族共聚酯中含有惰性微粒子，該惰性微粒子之粒徑比(長徑/短徑)是介於1.0-1.2之間。

10.如申請專利範圍第9項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其中惰性微粒子平均粒徑在2.5μm以下。

11.如申請專利範圍第1項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其中芳香族共聚酯是以鈦化合物做為酯交換觸媒利用酯交換方法製得。

12.如申請專利範圍第11項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其中鈦化合物為烷基鈦酸鹽和/或其與有機羧酸和/或其酸酐之縮合產物。

13.如申請專利範圍第1項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其厚度方向折射率是介於1.51-1.54之間。

14.如申請專利範圍第1項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其平面方向折射率是介於1.615-1.655之間。

15.如申請專利範圍第1項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其示差掃描卡計(DSC)圖中在熔點以外的150-205℃之範圍內具有吸熱峰。

六、申請專利範圍

16. 如申請專利範圍第1項之雙軸拉伸聚酯薄膜，係在該薄膜表面上具有微小突起，該突起滿足以下方程式：

$$0.1 \leq Nd / N \leq 0.5$$

其中，N代表薄膜表面之每單位面積的微小突起數，Nd代表在該微小突起數N中，其周圍有下陷之微小突起數。

17. 如申請專利範圍第1項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其係當其在66℃的正庚烷中加熱2小時之際，得到的萃取物之量是在0.5mg/in²以下。

18. 如申請專利範圍第1項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其係當其層合在金屬板表面之後再進行深拉成形時，顯示其深拉加工性-(2)之值不超過0.1mA。

19. 如申請專利範圍第1項之雙軸拉伸聚酯薄膜，其係用於層合在金屬板表面，以使用以製造深拉加工之金屬罐。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

321664

(由本局填寫)

承辦人代碼：

大類：

IPC分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

1992年6月9日特願平4-149480

1992年6月10日特願平4-150610

1992年6月10日特願平4-150611

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明是關於一種雙軸拉伸聚酯薄膜。更明確的說，本發明是關於一種具備極佳成形加工性、耐熱性、耐高溫處理脆化性和保香性之雙軸拉伸聚酯薄膜，其適用於塗覆在飲料罐或食品罐等金屬罐之內表面或外表面。

金屬罐之內表面和外表面通常均具有塗層以防止腐蝕。而最近已開發出多種使金屬罐具備防銹性之方法，為使製造步驟簡單化，並改良衛生條件及防止環境污染，這些方法都不再使用塗料或有機溶劑。其中有一方法是將熱塑性樹脂薄膜塗覆在金屬罐表面，更明確的說，是將馬口鐵、無錫鋼板或鋁板等金屬板與熱塑性樹脂薄膜層合之後，再利用深拉成形加工方法製成金屬罐。就熱塑性樹脂薄膜而言，有人試用聚烯烴薄膜或聚醯胺薄膜，但迄今尚未找到能完全滿足一切所需性質，例如成形加工性、耐熱性和保香性等之薄膜。

另一方面，聚酯薄膜(尤指聚對苯二甲酸乙二烯酯薄膜)正日漸引人注目，因為其均衡性極佳，目前已有許多提案都是使用聚酯薄膜做為底膜。

日本專利特開昭56-10451號公報揭示一種容器用樹脂塗覆金屬板，其組成包括塗覆著雙軸拉伸聚酯薄膜之金屬板，而整個聚酯黏著劑層是由5-80重量%熔點在200℃以上的高熔點聚酯及20-95重量%熔點在100℃以上並且比高熔點聚酯低5℃以上之低熔點聚酯組成。

日本專利特開平1-192546號公報揭示一種具備雙塗層

五、發明說明(2)

結構之層合鋼板，其上表層為雙軸拉伸聚對苯二甲酸乙二酯樹脂，而底層為熔點比所謂雙軸拉伸聚對苯二甲酸乙二酯樹脂之熱固定溫度低 $10-40^{\circ}\text{C}$ 的未拉伸聚酯樹脂，以及鋼板。

在上述日本專利特開昭56-10451號公報和日本專利特開平1-192546號公報中所揭示的層合金屬板中的雙軸拉伸聚酯薄膜，例如雙軸拉伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜具備極佳的耐熱性和保香性。但是仍有一些待解決的問題，例如在其製罐加工的過程中薄膜很容易不透明化(形成微開裂)或發生斷裂，如此薄膜的成形加工性將會顯得不足，而造成比較大的變形。

日本專利特開平1-192546號公報揭示一種薄鋼板，其表面上有一面是塗覆馬口鐵薄膜，另一面則塗覆鉻薄膜或先塗覆馬口鐵薄膜，然後再塗佈鉻薄膜做為表層；此專利並揭示一種具備極佳成形加工性和耐蝕性之製罐用層合鋼板，其中在所謂薄鋼板上面的鉻塗層表面上塗覆的是熔點介於 $200-240^{\circ}\text{C}$ 之間，厚度方向折射率 $10-100\mu\text{m}$ 之間的非晶質聚酯樹脂塗層。

日本專利特開平2-57339號公報則提出以聚酯薄膜做為金屬罐的內襯，聚酯薄膜之組成包括二羧酸成分，其組成包括50-95莫耳%的對苯二甲酸和50-5莫耳%的異苯二甲酸和/或鄰苯二甲酸，以及含2-5個碳原子之二元醇成分，所謂薄膜以Micro-Raman方法在 210°C 下熱處

五、發明說明(3)

理2分鐘之後測得其比重在1.350以下。

在日本專利特開平1-192545號公報及日本專利特開平2-57339號公報中揭示的產物中，由於其聚酯薄膜的起始聚酯材料為非晶性或結晶性極低，因此形成的薄膜具備極佳成形加工性。但是其保香性卻很差，而且在後處理過程中（例如製罐之後的印刷及高溫殺菌處理），或在長期保存的過程中很容易變脆，因此當其承受外力衝擊時，很容易變質並產生裂痕。

日本專利特開昭64-22530號公報揭示一種層合在金屬表面之聚酯薄膜，其密度至少在1.385以上，平面拉伸係數 f_p 介於0.130-0.160之間，此係數以方程式表示如下：

$$f_p = (n_1 + n_2) / 2 - n_3$$

其中 n_1 = 縱方向折射率，

n_2 = 橫方向折射率，

n_3 = 厚度方向折射率。

此一層合在金屬表面之聚酯薄膜仍未具備適合製罐加工用之低拉伸性。雖然其在加工過程中的變形程度極為微小，但是此薄膜在後續的印刷以及高溫殺菌過程中仍然很容易變脆，因此當其承受外力衝擊時，很容易變質並產生裂痕。

歐洲專利第0415383A2號公報揭示一種由共聚酯組成的層合金屬板或形成容器用的雙軸拉伸聚酯薄膜，其中所

五、發明說明(4)

含的潤滑劑平均粒徑在 $2.5\mu\text{m}$ 以下，熔點則介於 $210-245^{\circ}\text{C}$ 之間。此薄膜的平面拉伸係數介於 $0.10-0.16$ 之間，在 150°C 下之熱收縮率不超過 10% ，密度在 $1.385\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，厚度方向折射率介於 $1.495-1.530$ 之間，而在所有方向的薄膜平面折射率則介於 $1.61-1.66$ 之間。

歐洲專利第 0474240A2 號公報揭示一種由共聚酯組成的用於金屬板層合拉伸及加工之聚酯薄膜，其中所含的潤滑劑平均粒徑在 $2.5\mu\text{m}$ 以下，熔點則介於 $210-245^{\circ}\text{C}$ 之間。此薄膜的厚度方向折射率介於 $1.505-1.550$ 之間，關於所有方向的平面折射率則介於 $1.61-1.66$ 之間，以 DSC 測得之次峰介於 $150-205^{\circ}\text{C}$ 之間。

本發明的目的是提供一種雙軸拉伸聚酯薄膜。

本發明另一目的是提供一種具備極佳成形加工性、耐熱性、耐高溫處理脆化性和保香性之雙軸拉伸聚酯薄膜。

本發明另一目的是提供一種雙軸拉伸聚酯薄膜，當其層合在金屬板表面以及利用拉伸加工等處理程序製罐加工時均具備極佳的成形加工性，並且本發明所提供的金屬罐在做為飲料罐或食品罐用時具備極佳的耐熱性、耐高溫處理脆化性和保香性。

本發明其他目的和優點經由以下敘述將可以更為明顯。

根據本發明，上述雙軸拉伸聚酯薄膜之目的和優點均可以獲得，其特徵如下：

(A) 其為由以鍍化合物做為聚縮合觸媒製得的芳香族

五、發明說明(5)

共聚酯組成，所謂共聚酯的熔點介於 $210-245^{\circ}\text{C}$ 之間，玻璃轉移溫度則在 50°C 以上，

(B)其厚度方向折射率介於 $1.505-1.55$ 之間，平面方向折射率則介於 $1.61-1.66$ 之間，

(C)當其層合在金屬板表面之後進行深拉成形時具備極佳的成形加工性。

組成本發明雙軸拉伸聚酯薄膜的芳香族共聚酯(A)是以錯化合物做為觸媒利用聚縮合反應製得。其中較佳的是以對苯二甲酸為主要酸成分，並以乙二醇為主要的二元醇成分。

其他副屬的酸成分中較佳的例子包括脂族二羧酸，例如己二酸、壬二酸、癸二酸和癸二甲酸；芳香族二羧酸，例如異苯二甲酸，苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸和1,5-萘二甲酸。副屬的二元醇成分中較佳的例子包括脂族二元醇，例如二甘醇、丙二醇、新戊二醇、丁二醇、戊二醇和己二醇；以及聚亞烴基二元醇，例如聚乙二醇和聚丙二醇。以上成分單獨或混合使用均可。

就芳香族共聚酯(A)而言，特佳的例子是以對苯二甲酸乙二酯為主重複單位，並以異苯二甲酸乙二酯為副重複單位所組成之聚酯。

此外，本發明中使用的芳香族共聚酯(A)之熔點是介於 $210-245^{\circ}\text{C}$ 之間，而玻璃轉移溫度是在 50°C 以上。

如果共聚酯的熔點低於 210°C ，則薄膜將無法忍受塗

五、發明說明(6)

覆金屬板在形成金屬罐之後印刷程序中的加熱操作；反之，如果其熔點高於 245°C ，則聚合物的結晶性將會太高而導致成形加工性的降低。另外，如果共聚酯的玻璃轉移溫度低於 50°C ，則金屬板在形成之後進行熱處理時（例如沸水處理）薄膜強度也會降低，因此當此種薄膜層合在金屬板表面並加工製成金屬罐時，對於罐內物的保香性將會變得很差。

芳香族共聚酯之熔點最好是介於 $215-240^{\circ}\text{C}$ 之間，而玻璃轉移溫度最好是在 60°C 以上。

芳香族共聚酯之製法包括酯化方法和酯交換方法。在酯交換方法中較好是使用錳化合物或鈦化合物做為酯交換觸媒。較佳的錳化合物之例子為乙酸錳。較佳的鈦化合物之例子包括烷基鈦酸鹽和／或其縮合物與有機羧酸和／或其酸酐之反應產物，或乙酸鈦。以上之反應產物是相當不錯的。

而在聚縮合步驟中，是使用銻化合物做為聚縮合觸媒。較佳的銻化合物的例子包括(a)無定形銻氧化物，(b)微晶狀銻氧化物，(c)在鹼金屬、鹼土金屬或其化合物存在的情況下使銻化合物溶在二元醇中製得之溶液，(d)銻氧化物之水溶液。適用的銻氧化物包括 GeO 、 GeO_2 和 $\text{GeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

此類銻化合物之用量以餘留在芳香族共聚酯中的銻原子之量表示，是在 $40-200\text{ppm}$ 之間，而以介於 $60-150\text{ppm}$

五、發明說明(7)

之間較佳。

適用於本發明之芳香族共聚酯最好是具有末端羧基，並且羧基濃度至少在35當量/10⁶g以上者，更佳的是至少在40當量/10⁶g以上者，最佳的是至少在50當量/10⁶g以上者。我們最新的發現顯示末端羧基濃度與薄膜產物的保香性有相當密切的關係。末端羧基濃度對於薄膜與金屬板之間的黏著性也有相當顯著的影響。如果此濃度值在80當量/10⁶g以上，則共聚酯會明顯發生熱分解，因而成膜操作會變得極不安定，而使得雜質很容易混入產物中。因此最好是避免使用如此高的末端羧基濃度。

至少35當量/10⁶g以上的末端羧基濃度是比一般的共聚酯為高。為何具備上述濃度值者會具有極佳的保香性或極佳的與金屬板之黏著性，其原因尚未完全清楚，但我們推測可能是由於末端羧基與芳香族成分間的某些交互作用使得其吸附性降低並使得末端羧基與金屬板間的親和力提高之故。

具備上述末端羧基濃度之共聚酯可以根據酯交換或酯化方法依下述特定反應條件製得：(1)在酯交換反應或酯化反應之際使用比一般用量為高之金屬化合物，例如Mg、Mn、Zn、Ca、Li或Ti化合物製成共聚酯；(2)在聚合反應後期使系統維持比一般程序為高之溫度和/或較長之時間，(3)使用易熱分解之單體，例如含4-12個

五、發明說明(8)

碳原子之脂族羧酸或脂族二元醇進行共聚合反應。也可以混合使用定量的"再生"聚合物，此類聚合物可以使得共聚酯之熱分解性顯著提高，因而得以使本發明共聚酯具備特定的末端羧基濃度。

適用於本發明之芳香族共聚酯(A)，其乙醛含量以不超過20ppm為佳，更佳的是不超過10ppm，特佳的是不超過5ppm。如果乙醛含量超過20ppm，則乙醛會溶析到以共聚酯薄膜製成的金屬罐之內含物中，而導致保香性的降低。在聚縮合反應末期，由於芳香族共聚酯中乙醛含量高於100ppm，因此需要利用下述各方法使其含量降到20ppm以下：

(1)在150-200℃之溫度下以較長的時間對共聚酯粒子進行熱處理，以便將其中的乙醛揮發殆盡，然後以短時間對聚合粒子進行熔融押出製成薄膜；(2)以熔融押出製成的未拉伸薄膜在進行拉伸及熱處理之際，是利用吹進大量的熱風將其中的乙醛揮發掉。

適用於本發明之芳香族共聚酯(A)，其末端甲基濃度以不高於15當量/10⁶g為佳，若不高於10當量/10⁶g則更佳。

當芳香族共聚酯的末端甲基濃度較高時，共聚酯在成形加工的過程中很容易形成白粉，而如果使用此種共聚酯薄膜製造金屬罐，將會發現其保香性很差。

適用於本發明之芳香族共聚酯(A)，其固有黏度以介

五、發明說明(9)

於 0.52-0.80 之間較佳，而以介於 0.54-0.70 之間更佳，特佳的是介於 0.57-0.65 之間。

當此固有黏度低於 0.52 時，金屬罐在填充完畢進行高溫殺菌處理的過程中或在隨後的長時間保存過程中，薄膜將很容易脆化，因而很容易受到外力衝擊而破裂，這即使其他性質都很不錯，並且薄膜與金屬板之間的層合，以及利用深拉成形的製罐等過程都控制得相當不錯之情況下仍然會有上述缺點存在。反之，當此固有黏度高於 0.80 時，由於產物品質過剩，將使得起始聚合物之產率降低。因此使用此類共聚酯是不經濟的做法。

適用於本發明之芳香族共聚酯最好是含有惰性微粒子。此惰性微粒子之粒徑比(長徑/短徑)以介於 1.0-1.2 之間較佳。並且其平均粒徑以不高於 $2.5\mu\text{m}$ 為佳。微粒子為無機或有機均可，而以無機微粒子較佳。無機微粒子的例子包括：矽石、鋁氧、二氧化鈦、碳酸鈣和硫酸鋇。有機微粒子的例子包括矽酮微粒子。

能夠避免形成針孔的是特佳的微粒子，此類微粒子為平均直徑在 $2.5\mu\text{m}$ 以下，並且粒徑比(長徑/短徑)介於 1.0-1.2 之間的單分散微粒子。此類微粒子的例子包括真球狀矽石、真球狀矽酮和真球狀碳酸鈣。

共聚酯中微粒子之含量可以很方便的依成膜步驟中撈取性的難易程度而定。如果使用的是在上述範圍內較大尺寸之微粒子，通常添加量比較少，而如果是使用較小

五、發明說明(10)

尺寸之微粒子，其添加量則以較多為佳。例如，平均粒徑 $2.0 \mu m$ 之砂石，其添加量約為 0.05 重量 % 較佳，如果是平均粒徑 $0.3 \mu m$ 之二氧化鈦，則其添加量約為 0.3 重量 % 較佳。也可以故意加入過量的惰性微粒子將薄膜不透明化。例如可以加入 10-15 重量 % 二氧化鈦製成白色薄膜。

此外，惰性微粒子也不一定只限由外部供應。例如，也可以使用內部析出之微粒子，這些內部析出微粒子是在製備共聚酯時，部份或全部的觸媒於反應階段利用析出作用所形成。此類內部析出微粒子可以與外部添加微粒子併用。

本發明雙軸拉伸聚酯薄膜其厚度方向的折射率是介於 1.505-1.55 之間，而平面方面折射率則介於 1.61-1.66 之間。

薄膜之厚度方向折射率如果低於 1.505，則其成形加工性會比較差，而如果高於 1.55 (亦即過低的拉伸性)，則薄膜結構將趨近於非晶形狀態，而導致耐熱性的不足。

薄膜之厚度方向折射率以介於 1.51-1.54 之間較佳。

薄膜之厚度方向折射率是依下述方法測定。

在阿貝 (Abbe) 折射計的目鏡側裝置一偏光板，然後使用單色光 (NaD 射線) 測定折射率。使用的固定液為二碘甲烷，測定溫度為 $25^{\circ}C$ 。

薄膜之平面方向折射率以介於 1.615-1.655 之間較佳。

五、發明說明 (11)

本發明雙軸拉伸聚酯薄膜在其熔點以外的 150-250°C 之範圍內以示差掃描卡計 (DSC) 測定，較好是具有吸熱峰。

此外，本發明雙軸拉伸聚酯薄膜最好在其表面也能具有微小突起，所謂微小突起滿足以下方程式：

$$0.1 \leq Nd/N \leq 0.5$$

其中，N 代表單位面積的微小突起數，

Nd 代表在所謂微小突起數 (W) 中，其周圍有下陷之微小突起數。

在本發明雙軸拉伸聚酯薄膜中，低分子量化合物的含量越低，其性質越佳。例如，當薄膜在 66°C 的正庚烷中熱處理 2 小時之後，所得萃取物之量以低於 0.5 mg/in² 為佳，若低於 0.1 mg/in² 則更佳。

本發明雙軸拉伸聚酯薄膜之厚度以介於 6-75 μm 之間較佳，介於 10-75 μm 之間為更佳，而以介於 15-50 μm 之間為特佳。如果薄膜之厚度小於 6 μm，則其在加工過程中容易斷裂，如果薄膜之厚度大於 75 μm，將導致品質過剩，這相當的不經濟。

本發明雙軸拉伸聚酯薄膜其他特徵是當其層合在金屬板表面之後進行深拉成形時具備極佳的成形加工性。更體的說明法是，所謂 "具備極佳成形加工性之薄膜" 代表當此類薄膜層合在金屬板表面之後進行深拉成形時，其深

五、發明說明(12)

拉加工性-(2)(以下會有詳細說明)在 0.1mA 以下。

本發明雙軸拉伸聚酯薄膜可以依所屬技術領域熟知之各種方法製得，其步驟包括將前述之芳香共聚酯熔化，然後將此熔融物流經一鑄模形成薄膜，再對此薄膜進行雙軸向拉伸，然後熱固定。

本發明雙軸拉伸聚酯薄膜特別適用為層合在金屬板表面之薄膜，例如，本發明薄膜先層合在金屬板表面之後再深拉成形而形成金屬罐。

適用的金屬板的例子包括馬口鐵，無錫鋼板和鋁板。將聚酯薄膜層合在金屬板表面之方法包括下述方法(1)和(2)。

(1)將金屬板加熱到此薄膜之熔點還高之溫度，當其層合在薄膜上面之後立刻急速冷卻以使得薄膜與金屬板接觸之表面部份(薄層部份)造成非晶化，如此即可緊密黏著。

(2)將一黏合劑層塗佈在薄膜上面做為底塗層，然後將塗覆好的表面層合在金屬板上面。所謂黏合劑層即大家熟知之樹脂黏合劑層，適用的例子包括環氧樹脂型黏合劑層，環氧-酯型黏合劑層或醇酸型黏合劑層。

本發明以下將藉助實施例做更詳盡之說明，其中份量是以重量為基準。實施例中的各項性質依以下方法測定。

(1)固有黏度：

將每一樣品溶解在 35°C 原氯苯酚中之後測定。

五、發明說明 (13)

(2) 熔點和玻璃轉移溫度：

使用 Du Pont Instruments 910 DSC, 在升溫速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之條件下測定每一樣品之熔點和玻璃轉移溫度峰。受測樣品量約為 20mg。

(3) 末端羧基濃度：

根據 A. Conix 方法 (Makromol. Chem. 26, 226 (1958)) 測定。

(4) 乙醛含量：

薄膜樣品在 160°C 下熱處理 20 分鐘之後形成的乙醛量根據氣相層析方法測定。

(5) 末端甲基濃度：

將共聚酯樣品水解使其中的酸成分從二元醇成分中分開，然後根據氣相層析方法測定酸中的甲基酯成分。再從所測得的值計算出濃度。

(6) 深拉加工性 - 1：

根據下述三級系統評定其成形加工性。

A：薄膜不管在金屬罐內外表面都能夠深拉加工而沒有異常現象發生，而且在所謂表層之薄膜也沒有不透明化及斷裂現象發生。

B：在金屬罐上表層之薄膜出現不透明化。

C：在薄膜的某些部份發現斷裂現象。

(7) 深拉加工性 - 2：

根據下述二級系統評定其成形加工性。

五、發明說明 (14)

A: 薄膜不管在金屬罐內外表面都能夠深拉加工而沒有異常現象發生，當已塗覆薄膜之表面進行防銹性試驗(以後將簡稱為ERV試驗)時，其電流值在0.2mA以下。(罐內裝有1% NaCl水溶液，插入電極使罐體成為陽極，外加6V電壓，然後測定其電流)。

B: 薄膜沒有發現異常現象，但ERV試驗測得之電流值在0.2A以下，當電流通過時有部份會放大，並且在薄膜樣品中可以發現在較粗大的潤滑劑微粒子處開始出現針孔狀裂痕。

(8)耐衝擊破裂性

金屬罐進行良好的深拉成形加工之後裝滿水，每一組都包括10個裝滿水之金屬罐，從1米高處掉落到聚氯乙烯磁磚地板上面。然後進行ERV試驗。試驗結果依下述三級系統評定。

A: 十個罐之電流值都在0.1mA以下。

B: 有五到九個罐之電流值都在0.1mA以下。

C: 最多只有四個罐之電流值在0.1mA以下，或在掉下之後發現薄膜已經破裂。

(9)耐熱脆化性

金屬罐進行良好的深拉成形加工之後在210℃下加熱5分鐘，然後根據以上(8)相同之方法評定其耐衝擊破裂性。

A: 十個罐之電流值都在0.1mA以下。

五、發明說明 (15)

B：有五到九個罐之電流值都在 0.1mA 以下。

C：最多只有四個罐之電流值在 0.1mA 以下，或在 210°C 下加熱 5 分鐘之後發現薄膜已經破裂。

(10)耐高溫處理脆化性(耐高溫性)：

金屬罐進行良好的深拉成形加工之後裝滿水，然後在 130°C 的蒸汽滅菌器中進行高溫處理，接著在 50°C 下靜置 30 天。每一組都包括 10 個裝滿水之金屬罐，從 1 米高處掉落到聚氯乙烯磁磚地板上面。然後進行 ERV 試驗。

A：十個罐之電流值都在 0.1mA 以下。

B：有五到九個罐之電流值都在 0.1mA 以下。

C：最多只有四個罐之電流值在 0.1mA 以下，或在掉下之後發現薄膜已經破裂。

(11)防銹性：

金屬罐進行良好的深拉成形加工之後裝滿 5% 醋酸水溶液，在 50°C 下靜置 7 天，然後評定金屬板之防銹性。

A：十個罐均沒有生銹。

B：有一到五罐生銹。

C：有六罐以上生銹。

(12)保香性：

金屬罐進行良好的深拉成形加工之後裝滿蘇打汽水或礦泉水，然後密封使不透氣。在 37°C 下儲存 4 個月之後將金屬罐打開，然後以十個測試員以官能檢查評定其中內含物風味變化情形。

五、發明說明(16)

A：十個測試員都沒有察覺風味有變化。

B：一到兩個測試員察覺風味有細微的變化。

C：五到六個測試員察覺風味有明顯的變化。

D：十個測試員都沒有察覺風味發生變化。

實施例 1-3 和比較例 1-2

高壓釜中裝入 90 份對苯二甲酸二甲酯，10 份異苯二甲酸二甲酯和 70 份乙二醇。接著加入 0.037 份四水乙酸錳之後依傳統方法進行酯交換反應。然後再加入 0.013 份磷酸，0.027 份二氧化錳。接著將反應系統壓力降到真空，然後依傳統方法進行聚縮合反應以製備共聚酯。

如此製得的共聚酯經由一鑄模押出，接著利用桶式冷卻器快速冷卻即獲得未拉伸薄膜。然後在縱向及橫向拉伸之後進行熱固定，即製得物性如表 1 所示之拉伸薄膜。所得雙軸拉伸薄膜之厚度為 $25\mu\text{m}$ 。

薄膜之物性及其評價結果如表 1 和表 2 所示。

實施例 4

重複實施例 1 程序製備雙軸拉伸薄膜，但是其中的共聚成分由原用的異苯二甲酸二甲酯改為己二酸二甲酯，其用量變化如表 1 所示。

薄膜之物性及其評價結果如表 1 和表 2 所示。

實施例 5

重複實施例 1 程序製備雙軸拉伸薄膜，但是其中酯交換觸媒由原用的 0.037 份四水乙酸錳改為 0.018 份的鈦酸

五、發明說明 (17)

四丁酯。

薄膜之物性及其評價結果如表 1 和表 2 所示。

比較例 3

重複實施例 1 程序製備雙軸拉伸薄膜，但是其中聚縮合觸媒由原用的二氧化鋯改為 0.06 份的三氧化二銻。

薄膜之物性及其評價結果如表 1 和表 2 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

A6 8月13日修正
B6 補充

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 1

共聚物成分	化合物	莫耳 %	觸媒	酯交換	聚合縮合	熔點 ℃	玻璃轉移 溫度 (°C)	固有 黏度	厚度方向 折射率	面方向折射率	
										最高	最低
實施例 1	異苯二甲酸二甲酯	10	乙酸錳		二氧鉻	231	73	0.63	1.525	1.635	1.625
實施例 2	異苯二甲酸二甲酯	10	乙酸錳		二氧鉻	231	73	0.75	1.530	1.625	1.615
實施例 3	異苯二甲酸二甲酯	10	乙酸錳		二氧鉻	231	73	0.55	1.529	1.640	1.620
比較例 1	異苯二甲酸二甲酯	10	乙酸錳		二氧鉻	231	73	0.63	1.560	1.615	1.595
比較例 2	異苯二甲酸二甲酯	10	乙酸錳		二氧鉻	231	73	0.63	1.515	1.670	1.605
實施例 4	異苯二甲酸二甲酯	10	乙酸錳		二氧鉻	235	58	0.63	1.520	1.635	1.620
實施例 5	異苯二甲酸二甲酯	10	鈦酸四丁酯		二氧鉻	231	73	0.63	1.515	1.625	1.615
比較例 3	異苯二甲酸二甲酯	10	乙酸錳		三氧化二錫	231	73	0.63	1.515	1.655	1.615

五、發明說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

表 2

	深拉加工 性 - (1)	深拉加工 性 - (2)	耐衝擊 破裂性	耐熱脆 化性	耐高溫 性	防銹 性	保香 性
實施例 1	A	A	A	A	A	A	A
實施例 2	A	A	A	A	A	A	A
實施例 3	A	A	A	A	A	A	A
比較例 1	B	A	B	C	C	B	A
比較例 2	B	A	B	C	C	B	A
實施例 4	A	A	A	A	A	A	A-B
實施例 5	A	A	A	A	A	A	A
比較例 3	A	A	C	C	C	C	C

五、發明說明 (19)

修正

A7
B7

年 月 日

84.11.27 補充

五、發明說明(

實施例 6-10 和比較例 4-5

如表 3 所示成分在不同的聚合條件(觸媒、反應溫度和時間)下進行共聚合反應製得聚對苯二甲酸乙二酯。

接著將此聚對苯二甲酸乙二酯乾燥，熔化，並經由一鑄模押出，然後利用桶式冷卻器快速冷卻而獲得未拉伸薄膜。此薄膜接著再於不同的溫度和不同的熱風吹送速率下進行縱向及橫向拉伸。隨後再進行熱固定，如此即製得厚度為 $25\mu\text{m}$ 雙軸拉伸薄膜。

這些薄膜之原度方向折射率是介於 1.510-1.540 之間，而在所有方向的平面方向折射率則介於 1.620-1.650 之間。

薄膜之評價結果示於表 3 中。本發明所有薄膜均顯示極佳之結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

良

五、發明說明 ()

修正
84.11.21 補充

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 3

共聚物成分	莫耳%	聚縮合	熔點	玻璃轉移	乙醛	羧基	深拉	耐衝擊	耐高	保香
化合物		觸媒	℃	溫度(℃)	ppm	濃度	加工性	破裂性	溫性	性
實施例 6	異 二甲酸	12	二氧 化鋳	228	74	4	45	A	A	A
實施例 7	異 二甲酸	12	二氧 化鋳	228	74	15	40	A	A	A
實施例 8	異 二甲酸	6	二氧 化鋳	242	74	10	60	A	A	A
實施例 9	異 二甲酸	20	二氧 化鋳	212	70	2	35	A	A	A
實施例 10	異 己二酸	9	二氧 化鋳	238	60	5	35	A	A	B
比較例 4	異 二甲酸	3	二氧 化鋳	250	75	60	10	C	C	D
比較例 5	癸二酸	15	三氧 化二鋳	226	48	20	30	A	A	D

五、發明說明()

實施例 11

高壓釜中裝入 90 份對苯二甲酸二甲酯，10 份異苯二甲酸二甲酯，65 份乙二醇和 3 份二甘醇。接著加入 0.037 份四水乙酸錳之後依傳統方法進行酯交換反應。然後再加入 0.026 份磷酸，0.027 份二氧化鋯。接著將反應系統之壓力降到真空，然後依傳統方法進行聚縮合反應以製備共聚對苯二甲酸乙二酯。

如此製得的共聚對苯二甲酸乙二酯經由一鑄模押出，拉著利用桶式冷卻器快速冷卻即獲得未拉伸薄膜。然後在縱向及橫向拉伸之後進行熱固定，即製得厚度為 $25\mu m$ 之拉伸薄膜。

薄膜之物性及其評價結果如表 4 和表 5 所示。

實施例 12-13 和比較例 6-7

依實施例 11 相同方法製備雙軸拉伸薄膜，但在其每一次操作中異苯二甲酸二甲酯、二甘醇和磷酸的用量，以及成膜條件都有所改變以製得如表 4 所示薄膜品質之雙軸拉伸薄膜。

實施例 14

重複實施例 11 程序製備雙軸拉伸薄膜，但是其中酯交換觸媒由原用的四水乙酸錳改為 0.018 份的鈦酸四丁酯。

薄膜之物性及其評價結果如表 4 和表 5 所示。

比較例 8

重複實施例 11 程序製備雙軸拉伸薄膜，但是其中聚縮

五、發明說明 ()

合觸媒由原用的二氧化鋯改為0.06份的三氧化二銻以製得如表4所示薄膜品質之雙軸拉伸薄膜。

薄膜之物性及其評價結果如表4和表5所示。

實施例15.

高壓釜中裝入77份對苯二甲酸，9份異苯二甲酸，和40份乙二醇，然後在加壓下進行酯化反應。接著將0.07份磷酸三甲酯和0.016份二氧化鋯加入反應系統中，然後依傳統方法於減壓下進行聚縮合反應。

接著依實施例11相同操作方法使共聚酯形成薄膜。如此即製得雙軸拉伸薄膜。

薄膜之物性及其評價結果如表4和表5所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

86年8月13日修正
補充

A7
B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 4

	異苯二甲 酸成分 (莫耳%)	二甘醇 成分 (莫耳%)	觸 媒 聚縮合 (毫莫耳)	自由磷酸 化合物 (%)	熔點 (%)	玻璃轉 移溫度 (°C)	厚度 方向 折射率
實施例 11	10	3.5	乙酸錳 二氯化錳	20	224	71	1.525
實施例 12	12	0.5	乙酸錳 二氯化錳	6	227	73	1.530
實施例 13	10	6.0	乙酸錳 二氯化錳	56	218	69	1.540
比較例 6	10	3.5	乙酸錳 二氯化錳	20	224	71	1.490
比較例 7	2	0.5	乙酸錳 二氯化錳	0	251	75	1.505
實施例 14	10	4.0	鈦酸四丁酯 二氯化錳	10	223	71	1.525
比較例 8	10	3.0	乙酸錳 三氯化二錳	20	225	72	1.525
實施例 15	10	2.5	- 二氯化錳	10	226	72	1.530

五、發明說明 (24)

五、發明說明(25)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 5

	深拉加工 性-(1)	深拉加工 性-(2)	耐衝擊 破裂性	耐熱脆 化性	耐高 溫性	防銹 性	保香 性
實施例 11	A	A	A	A	A	A	A
實施例 12	A	A	A	A	A	A	A
實施例 13	A	A	A	A	A	A	A
比較例 6	C	C	C	B	B	B	A
比較例 7	B	B	C	C	C	B	A
實施例 14	A	A	A	A	A	A	A
比較例 8	A	A	A	A	B	B	C
實施例 15	A	A	A	A	A	A	A

五、發明說明()

實施例 16-23 和 比較例 8

在不同的聚合條件下(亦即改變觸媒、反應溫度和反應時間)將表 6 所示各成分共聚合即製得共聚合之聚對苯二甲酸乙二酯。

如此製得的共聚對苯二甲酸乙二酯經由一鑄模押出，接著利用桶式冷卻器快速冷卻即獲得未拉伸薄膜。然後各進行三次縱向及橫向拉伸即製得厚度為 $25\mu\text{m}$ 之拉伸薄膜。

這些薄膜之厚度方向折射率是介於 1.510-1.540 之間，而在所有方向的平面方向折射率則介於 1.620-1.650 之間。

薄膜之評價結果示於表 6 中。本發明所有薄膜均顯示極佳之結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 6

共聚物成分		聚縮合	熔點	玻璃轉移	羧基	深拉	耐衝擊	耐高	保香
化合物	莫耳%	觸媒	℃	溫度(℃)	濃度	加工性	破裂性	溫性	性
實施例 16	異 苯 12	二 氧 化 鋁	228	74	50	A	A	A	A
實施例 17	異 苯 12	二 氧 化 鋁	228	74	60	A	A	A	A
實施例 18	異 苯 6	二 氧 化 鋁	242	74	45	A	A	A	A
實施例 19	異 苯 18	二 氧 化 鋁	216	71	50	A	A	A	A
實施例 20	異 苯 12	三 氧 化 二 銻	228	74	40	A	A	A	B
實施例 21	己 二 酸 6	二 氧 化 鋁	244	65	50	A	A	A	A
實施例 22	己 二 酸 9	三 氧 化 二 銻	238	60	40	A	A	A	B
實施例 23	二 甘 醇 10	四 丁 氧 鈦	235	67	50	A	A	A	A
比較例 8	己 二 酸 15	二 氧 化 鋁	226	48	30	A	A	C	D

五、發明說明 ()

五、發明說明 ()

實驗例 1

高壓釜中裝入 90 份對苯二甲酸二甲酯，10 份異苯二甲酸二甲酯和 70 份乙二醇。接著加入 0.037 份四水乙酸錳之後依傳統方法進行酯交換反應。然後再加入 0.013 份磷酸，0.055 份四氯化錳。接著將反應系統壓力降到真空，然後依傳統方法進行聚縮合反應以製備共聚酯。

如此製得的共聚酯經由一鑄模押出，接著利用桶式冷卻器快速冷卻即獲得未拉伸薄膜。然後在縱向及橫向拉伸之後進行熱固定，即製得物性如表 1 所示之拉伸薄膜。所得雙軸拉伸薄膜之厚度為 $25\mu\text{m}$ 。

依本發明所揭示之相同方式進行評估，

薄膜之物性及其評估結果如表 A 和表 B 所示。

實驗 2

重複實驗 1 程序製備雙軸拉伸薄膜，但是其中的聚縮合觸媒由 0.055 份四氯化錳改用為 0.065 份四乙氧基錳。

薄膜之物性及其評估結果如表 A 和表 B 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明()

表 A

實驗 編號	共聚物成分		觸媒		熔點 °C	玻璃轉移 溫度(°C)	固有 黏度	厚度方向 折射率	面方向折射率	
	化合物	莫耳 %	酯交換	聚縮合					最高	最低
1	異 苯二甲 酸二甲 酯	10	乙酸錳	四氯化錳	231	73	0.63	1.525	1.635	1.625
2	異 苯二甲 酸二甲 酯	10	乙酸錳	四乙氧基錳	231	73	0.63	1.523	1.633	1.623

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

A7

B7

五、發明說明()

表 B

實驗編號	深拉加工性 - (1)	深拉加工性 - (2)	耐衝擊破裂性	耐熱脆化性	耐高溫性	防銹性	保香性
1	A	A	A	A	A	A	A
2	A	A	A	A	A	A	A

五、發明說明()

由上述實驗 1 及 2 得知，本發明之雙軸拉伸聚酯薄膜，即使其係使用如四氯化鎘或四乙氧基鎘之鎘化合物作為聚縮合觸媒而製得，其具有優異特性如同使用氧化鎘為聚縮合觸媒之情形，特別是具有優異保香性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

頁

四、中文發明摘要(發明之名稱: 雙軸拉伸聚酯薄膜)

一種雙軸拉伸聚酯薄膜，其特徵如下：

- (A) 其係由以氧化鎢做為聚縮合觸媒，以對苯二甲酸乙二酯為主要重複單位，且與6-20莫耳%之選自異苯二甲酸、己二酸及二甘醇之至少一種共聚成份予以共聚合而製得的芳香族共聚酯所組成，該共聚酯的熔點介於210-245℃之間，玻璃轉移溫度則在50℃以上，
- (B) 其厚度方向折射率介於1.505-1.55之間，平面方向折射率則介於1.61-1.66之間，
- (C) 當其層合在金屬板表面之後進行深拉成形時具備極佳的成形加工性。本發明薄膜具備極佳的成形加工性、耐熱性、耐高溫處理脆化性和保香性，其適用於塗覆在飲料罐或食品罐等金屬罐之內表面或外表面。

英文發明摘要(發明之名稱: BIAXIALLY ORIENTED POLYESTER FILM)

A biaxially oriented polyester film which is characterized in that

(A) it is composed of an aromatic copolyester comprising ethylene terephthalate as the main recurring unit, and copolymerizing with 6-20 mol% of a copolymerized component at least one selected from isophthalic acid, adipic acid and diethylene glycol, which is obtained with use of a germanium oxide as the polycondensation catalyst, said copolyester having a melting point in the range from 210 to 245°C and a glass transition temperature not lower than 50°C,

(B) it has a refractive index in the thickness direction in the range from 1.505 to 1.55 and a refractive index in the plane direction in the range from 1.61 to 1.66, and

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

(C) it exhibits excellent shaping processability when it is laminated onto a metal sheet and subjected to deep drawing.

This film exhibits excellent shaping processability, heat resistance, resistance to embrittlement under retort treatment, and flavor retention and is useful for coating inner and outer surfaces of metal cans such as those containing beverage or food.

訂

線