



(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 201602184 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：104116068

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 20 日

(51)Int. Cl. : *C08J5/18 (2006.01)* *B32B7/02 (2006.01)*
B32B27/36 (2006.01) *B32B9/00 (2006.01)*
C23C14/08 (2006.01) *C23C14/24 (2006.01)*
B65D65/40 (2006.01) *B65D81/18 (2006.01)*
B29C39/12 (2006.01) *B29C55/14 (2006.01)*
B29K67/00 (2006.01) *B29L7/00 (2006.01)*
B29L9/00 (2006.01)

(30)優先權：2014/05/21 日本 2014-105703

(71)申請人：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)；中谷伊志 NAKAYA, TADASHI (JP)；池畠良知 IKEHATA, YOSHITOMO (JP)；山田浩司 YAMADA, KOUJI (JP)；船城健一 FUNAKI, KENICHI (JP)

(74)代理人：莊志強；陳家輝

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：4 共 40 頁

(54)名稱

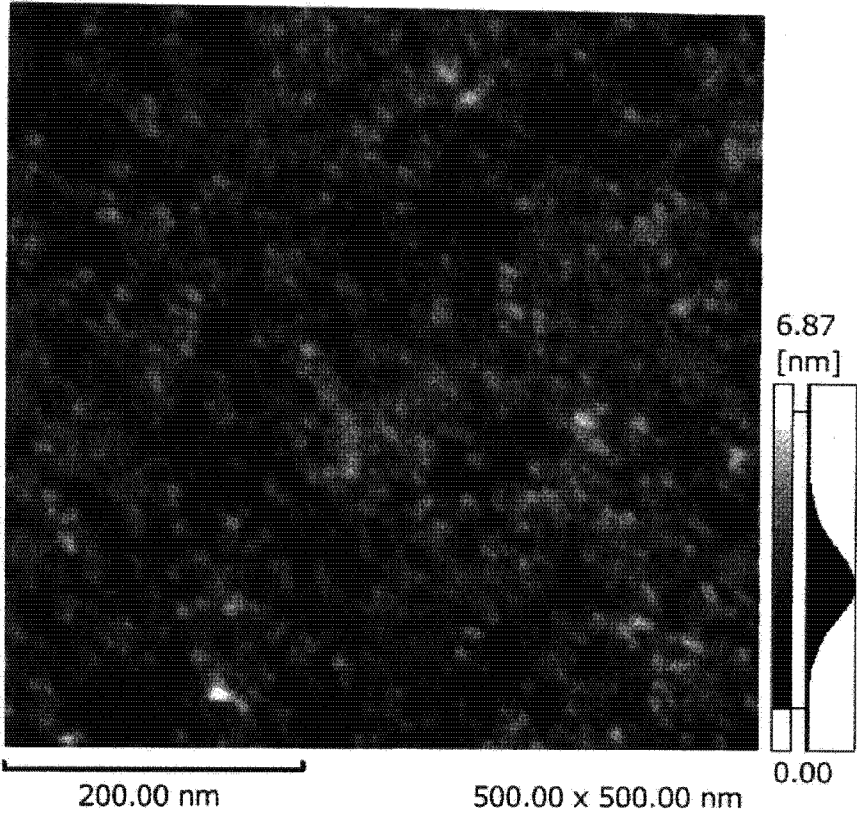
雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜及其製造方法以及氣體遮蔽性積層膜

(57)摘要

本發明提供兼具優異厚度精度、耐針孔性、耐破裂性，且設置氣體遮蔽層時可賦予優異遮蔽性的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜及其製造方法。

一種雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜係含有 90 質量%以上之聚對苯二甲酸丁二酯，至少一面之 500nm×500nm 正方區域的面中心平均粗度為 1.0nm 以下，該 500nm×500nm 正方區域不含惰性粒子所造成的突起。

指定代表圖：



實施例1(超多層)PBT的AFM圖像

圖 1

發明摘要

※ 申請案號：104/116068

※ 申請日：104.5.20

※IPC 分類：

C08J5/18(2006.01)
B32B7/02(2006.01)
B32B27/36(2006.01)
B32B9/00(2006.01)
C23C14/08(2006.01)
C23C14/24(2006.01)
B65D65/40(2006.01)
B65D81/18(2006.01)
B29C39/12(2006.01)
B29C55/14(2006.01)
B29K67/00(2006.01)
B29L7/00(2006.01)
B29L9/00(2006.01)

【發明名稱】 雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜及其製造方法以及氣體遮蔽性積層膜

【中文】

本發明提供兼具優異厚度精度、耐針孔性、耐破裂性，且設置氣體遮蔽層時可賦予優異遮蔽性的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜及其製造方法。

一種雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜係含有 90 質量％以上之聚對苯二甲酸丁二酯，至少一面之 500nm×500nm 正方區域的面中心平均粗度為 1.0nm 以下，該 500nm×500nm 正方區域不含惰性粒子所造成的突起。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

【發明名稱】 雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜及其製造方法以及氣體遮蔽性積層膜

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜，其防濕性、耐針孔性、耐破裂性優異，尤其可適合使用於真空殺菌袋包裝或液用包裝，以及關於一種氣體遮蔽性積層膜，係藉由設置氣體遮蔽層而適合於要求高遮蔽性之食品包裝用途。

【先前技術】

【0002】

聚對苯二甲酸丁二酯（以下稱爲 PBT）本來力學特性、耐衝擊性優異，且氣體遮蔽性、耐藥品性優異，故以往係使用作爲工程塑膠，尤其結晶化速度快且生產性佳，故使用作爲一種有用的材料。又，現正檢討發揮其特性而應用於轉化膜、食品包裝用膜、壓製成形用膜等的膜領域。

近年來，由力學特性、耐衝擊性的觀點來看，爲了發揮原本 PBT 的特性而研究一種將 PBT 雙軸延伸的膜。又，作爲食品包裝用膜，從保護內部食品與食品保存期間長期化的觀點來看，係嘗試對雙軸延伸 PBT 膜賦予氣體遮蔽性。

【0003】

例如專利文獻 1 揭示一種氣體遮蔽性雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜，係於同時雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜的至少一面塗布具有氧遮蔽性的塗布層，且在 4 方向（ 0° （MD）、 45° 、 90° （TD）、 135° ）之拉伸破裂強度皆為 200MPa 以上、拉伸破裂伸長度皆為 50% 以上 150% 以下。根據該技術可獲得異向性低、氣體遮蔽性、機械性質、尺寸安定性優異的同時雙軸延伸 PBT 膜。

但該技術所得的膜的遮蔽性（OTR）為 3.6～7.2，還有改進的餘地。

【0004】

又，專利文獻 2 揭示在同時雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜的至少一面塗布具有氧遮蔽性的塗布層，使 4 方向（ 0° （MD）、 45° 、 90° （TD）、 135° ）之拉伸破裂強度皆為 200MPa 以上、拉伸破裂伸長度皆為 50% 以上 150% 以下，藉此可安定地製造異向性低、氣體遮蔽性、機械性質、尺寸安定性優異的同時雙軸延伸 PBT 膜。

【0005】

又，專利文獻 3 揭示一種液體充填用包材，該包材係含有雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯系膜，該雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯系膜係至少由聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、或由相對於聚對苯二甲酸丁二酯樹脂以 30 重量% 以下範圍摻配聚對苯二甲酸乙二酯樹脂的聚酯系樹脂組成

物的任一者所構成，且使在 $5^{\circ}\text{C} \times 40\% \text{RH}$ 條件下進行 1000 次彎曲時的針孔數為 10 個以下，藉此可具有耐彎曲針孔性及耐衝擊性，並具有優異保香性。

【0006】

但專利文獻 2 或 3 的技術係藉由管式同時雙軸延伸的製膜方法，其中該製造方法會造成厚度精度變差，又無法提升面配向係數，故耐衝擊性差，因此在兼具高水準的防濕性、耐針孔性、耐破裂性與氣體遮蔽性方面還有改進的餘地。

【先前技術】

【專利文件】

【0007】

專利文獻 1:日本特開 2013-256573 號公報

專利文獻 2:日本特開 2013-256047 號公報

專利文獻 3:日本特開 2014-015233 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】

本發明係鑒於上述先前技術的課題而研究者。亦即，本發明的目的為提供一種雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜及其製造方法，前述雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜係兼具優異厚度精度、耐針孔性、耐破裂性，且在設置氣

體遮蔽層時可賦予優異遮蔽性。

[用以解決課題之手段]

【0009】

本發明人等為達成前述目的而不斷研究，從而完成本發明。

【0010】

本發明係一種雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜，係含有 90 質量％以上之聚對苯二甲酸丁二酯，至少一面之 500nm×500nm 正方區域的面中心平均粗度為 1.0nm 以下，該 500nm×500nm 正方區域不含惰性粒子所造成的突起。

【0011】

此時，在前述雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜從膜的邊方向測定廣角 X 線繞射所得的散射向量-散射光強度圖中，散射光強度比滿足下式（1）。

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

I_1 為從膜的邊方向射入 X 線時，在與膜厚度方向平行的方向所觀察之聚對苯二甲酸丁二酯結晶構造的(100)面所造成的散射向量中的散射光波峰強度； I_2 為從膜的邊方向射入 X 線時，在與膜的 MD 方向平行的方向所觀察之聚對苯二甲酸丁二酯結晶構造的(010)面所造成的散射向量中的散射光波峰強度。

【0012】

此時，前述雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜的製造方法，係將相同組成以 60 層以上多層化後，將澆鑄的未延伸片雙軸延伸。此時，雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜的延伸方法較佳為逐步雙軸延伸法。

【0013】

本發明係包括一種氣體遮蔽性積層膜，其係在本發明之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜的至少一面積層氣體遮蔽層，又，在前述雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜的至少一面所積層的氣體遮蔽層較佳為氧化物蒸鍍膜。

[發明功效]

【0014】

可獲得兼具優異厚度精度、耐針孔性、耐破裂性，且在設置氣體遮蔽層時可賦予優異遮蔽性之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜。

【圖式簡單說明】

【0015】

圖 1 為實施例 1 的膜表面的原子力顯微鏡（AMF）照片。

圖 2 為比較例 2 的膜表面的原子力顯微鏡（AMF）照片。

圖 3 為實施例 1 的散射向量-散射光強度圖。

圖 4 為比較例 2 的散射向量-散射光強度圖。

【實施方式】

【0016】

以下詳細說明本發明。

【0017】

本發明之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯所使用的聚酯樹脂組成物係以 PBT 作為主構成成分，PBT 含有率較佳為 90 質量%以上，更佳為 95 質量%以上。若未滿 90 質量%則衝擊強度及耐針孔性會降低，會使得膜特性不足。

作為主構成成分使用的 PBT 中，作為二羧酸成分的對苯二甲酸較佳為 90 莫耳%以上，更佳為 95 莫耳%以上，又更佳為 98 莫耳%以上，最佳為 100 莫耳%。作為二醇成分的 1,4-丁二醇較佳為 90 莫耳%以上，更佳為 95 莫耳%以上，又更佳為 97 莫耳%以上，最佳為聚合時除了 1,4-丁二醇之醚鍵結所生成的副產物以外不含有其他副產物。

【0018】

以調整雙軸延伸時的製膜性、所得膜的力學特性為目的，本發明所使用的聚酯樹脂可含有 PBT 以外的聚酯樹脂。

PBT 以外的聚酯樹脂 (B) 可舉例如聚對苯二甲酸乙

二酯（PET）、聚萘二甲酸乙二酯（PEN）、聚萘二甲酸丁二酯（PBN）、聚對苯二甲酸丙二酯（PPT）等聚酯樹脂，此外可舉例如間苯二甲酸、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、癸二酸等的二羧酸所共聚之 PBT 樹脂；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、環己烷二醇、聚乙二醇、聚四亞甲基二醇、聚碳酸酯二醇等的二醇成分所共聚之 PBT 樹脂等。

【0019】

該等 PBT 以外的聚酯樹脂的添加量上限較佳為 10 質量％以下，更佳為 5 質量％以下。PBT 以外的聚酯樹脂的添加量若超過 10 質量％，則會損及 PBT 的力學特性，除了會使衝擊強度、耐破裂性、耐針孔性不足，也會降低透明性、遮蔽性。

【0020】

樹脂熔融溫度的下限較佳為 200℃，若未滿 200℃ 則吐出會變得不安定。樹脂熔融溫度的上限較佳為 300℃，若超過 300℃ 則會引起樹脂的劣化。

【0021】

前述 PBT 及 PBT 以外的聚酯樹脂可視需要含有以往公知的添加劑，例如增滑劑、安定劑、著色劑、抗氧化劑、抗靜電劑、紫外線吸收劑等。

【 0022 】

增滑劑種除了二氧化矽、碳酸鈣、氧化鋁等的無機系增滑劑以外較佳為有機系增滑劑，更佳為二氧化矽、碳酸鈣，其中以降低霧度此點來看特佳為二氧化矽。藉由該等可展現透明性與滑動性。

【 0023 】

增滑劑濃度的下限較佳為 100ppm，若未滿 100ppm 則會降低滑動性。增滑劑濃度的上限較佳為 20000ppm，若超過 20000ppm 則會降低透明性。有關於增滑劑的大小，以形成突起此點來看其平均粒徑較佳為 1 μ m 以上，以透明性此點來看較佳為 3 μ m 以下。

【 0024 】

適合獲得本發明之膜的方法，可舉出在澆鑄時將相同組成的原料多層化而澆鑄的方法。

PBT 的結晶化速度快，故在澆鑄時亦進行結晶化。此時，若不多層化而以單層澆鑄時，係不存在可抑制結晶成長之障壁，該等結晶會成長為大尺寸的球晶。其結果會提高所得未延伸片的降伏應力，在雙軸延伸時容易破裂且會損及所得雙軸延伸膜的柔軟性，而形成耐針孔性、耐破裂性不足的膜。

另一方面，本發明人等係發現藉由將相同樹脂多層積層而可降低未延伸片的延伸應力，並可安定地雙軸延

伸。

【0025】

推測該原因係認為是積層相同樹脂時會存在層的界面。多層化並澆鑄時越過該等層間的界面之聚合物間的結合較少，故可降低解開聚合物結合所需的力，亦即認為可降低延伸時的應力。又，所得延伸膜中越過層間之聚合物的結合較少，故認為容易延伸且可獲得柔軟之特性。

【0026】

減少多層化所成之球晶的尺寸的具體方法一般係使用多層化裝置（多層進料機、靜態混合機、多層多重歧管等），例如可使用進料機、靜態混合機、多重歧管模具等將使用二台以上的擠出機而從不同流路送出的熱可塑性樹脂多層積層之方法等。又，如本發明般以相同組成進行多層化時，可僅使用一台擠出機並在從擠出機至模具為止的熔融線(melt line)導入上述多層化裝置，藉此而達成本發明的目的。

【0027】

模具溫度的下限較佳為 200℃，若未滿前述溫度則吐出不安定，會使厚度不均勻。模具溫度的上限較佳為 320℃，若超過前述溫度則會使厚度不均勻，且會引起樹脂的劣化以及模唇髒污等外觀不良。

【0028】

冷硬輥(chill roll)溫度的下限較佳為 0℃，若未滿前述溫度則抑制結晶化的效果會飽和。冷硬輥溫度的上限較佳為 25℃，若超過前述溫度則結晶化度會過高而難以延伸。又，冷硬輥溫度在前述範圍時，因可防止結露而可降低冷硬輥附近環境的濕度，故為較佳。

【 0029】

於澆鑄時，因表面會接觸高溫的樹脂故會使冷硬輥表面的溫度上升。通常冷硬輥係於內部通有配管並流有冷卻水進行冷卻，但需要確保充分的冷卻水量、在配管配置上費心、進行維護使配管不會附著污泥等以減少冷硬輥表面的寬方向的溫度差。尤其在不使用多層化等方法而於低溫冷卻時，則更需注意。

此時，未延伸片的厚度較佳為在 15～2500μm 的範圍。

【 0030】

上述多層構造的澆鑄係至少進行 60 層以上，較佳為 250 層以上，更佳為 1000 層以上。層數少則未延伸片的球晶尺寸變大，不僅會使改善延伸性的效果減少，也會失去降低所得雙軸延伸膜的降伏應力的效果。

【 0031】

以下說明延伸方法。延伸方法可為同時雙軸延伸或逐步雙軸延伸，但為了提高穿刺強度而必須提高面配向係

數，以此點來看較佳為逐步雙軸延伸。

【0032】

縱延伸方向（以下稱為 MD）之延伸溫度下限較佳為 50℃，更佳為 55℃。未滿 50℃ 則容易引起破裂。MD 延伸溫度的上限較佳為 100℃，更佳為 95℃。若超過 100℃ 則無法形成配向，故會使力學特性降低。

【0033】

MD 延伸倍率的下限較佳為 3.0 倍，特佳為 3.3 倍。若未滿前述倍率則無法形成配向，故力學特性、厚度不均較差。MD 延伸倍率的上限較佳為 5 倍，更佳為 4.5 倍，特佳為 4.0 倍。若超過前述倍率則力學強度、改善厚度不均的效果會飽和。

【0034】

橫延伸方向（以下稱為 TD）之延伸溫度的下限較佳為 50℃，若未滿前述溫度則容易引起破裂。TD 延伸溫度的上限較佳為 100℃，若超過前述溫度則無法形成配向，故會使力學特性降低。

【0035】

TD 延伸倍率的下限較佳為 3.0 倍，更佳為 3.3 倍，特佳為 3.5 倍。若未滿前述倍率則無法形成配向，故力學特性、厚度不均較差。TD 延伸倍率的上限較佳為 5 倍，更佳為 4.5 倍，特佳為 4.0 倍。若超過前述倍率則力學強

度、改善厚度不均的效果會飽和。

【0036】

TD 熱固定溫度的下限較佳為 190℃，更佳為 200℃。若未滿前述溫度則熱收縮率會變大，在加工時會發生偏移或收縮。TD 熱固定溫度的上限較佳為 250℃，若超過前述溫度則膜會熔化，且未熔化時也會變脆。

【0037】

TD 鬆弛率的下限較佳為 0.5%，若未滿前述鬆弛率則熱固定時容易引起破裂。TD 鬆弛率的上限較佳為 10%，若超過前述鬆弛率則會產生鬆弛等而發生厚度不均。

【0038】

本發明的雙軸延伸膜中，膜厚度的下限較佳為 3μm，更佳為 5μm，又更佳為 8μm。若未滿 3μm 則作為膜的強度不足。膜厚度的上限較佳為 100μm，更佳為 75μm，又更佳為 50μm。若超過 100μm 則過厚，難以實施本發明目的之加工。

【0039】

本發明人等發現，與以不多層積層之方式澆鑄並雙軸延伸的膜相比，將以上述方式將相同樹脂多層積層並澆鑄的未延伸片進行雙軸延伸所得的膜，其 PBT 結晶構造中的（100）面係形成更與膜平面平行的構造。此認為是因伴隨多層化所產生的界面會拘束 PBT 結晶，而使其難

以越過界面旋轉。

又，本發明人等發現，藉由使 PBT 結晶的 (100) 面與膜平面成為平行，與單層時相比，所得膜表面中不含惰性粒子（前述增滑劑）所造成突起的微細區域之平滑性會提升，藉由在該等平滑表面積層氣體遮蔽層而可獲得具有良好氣體遮蔽性之積層膜。

【0040】

不含惰性粒子所造成突起的微細區域的平滑性，可由不含惰性粒子的 500nm×500nm 正方區域的中心平均粗度 (Ra) 定義。不含惰性粒子所造成突起的區域係表示無 20nm 以上突起的區域，可由無 20nm 以上突起的 500nm×500nm 正方區域的中心平均粗度 (Ra) 而定義。

不含惰性粒子所造成突起的 500nm×500nm 正方區域的中心平均粗度的上限較佳為 1.0nm，更佳為 0.95nm，又更佳為 0.9nm，又再更佳為 0.8nm。超過前述上限則有損膜表面微細區域中的平滑性，且會降低積層氣體遮蔽層時的遮蔽性。

本發明中，只要至少膜一面之不含 20nm 以上突起的 500nm×500nm 正方區域的中心平均粗度 Ra 為 1.0nm 以下即可，較佳為膜兩面之該 Ra 皆為 1.0nm 以下。

【0041】

又，可藉由廣角 X 線繞射測定而確認 PBT 結晶的

(100) 面是否形成與膜平面平行之構造。

具體而言可使用從膜的邊方向進行廣角 X 線繞射測定時所得的散射向量-散射光強度圖而計算，散射光強度比滿足下式 (1) 時，可確認與膜平面平行配向之 PBT 結晶的 (100) 面的數目係多於與膜平面垂直配向之 PBT 結晶的 (010) 面的數目。

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

【0042】

使用從膜的邊方向測定廣角 X 線繞射所得的散射向量-散射光強度圖而計算之散射光強度比 I_1/I_2 的下限較佳為 1.0，更佳為 2.0，又更佳為 3.0。

若未滿前述下限則延伸後的膜中，與膜平面平行配向之 PBT 結晶構造的 (100) 面較少，會損及膜表面微細區域的平滑性，會降低積層氣體遮蔽層時的遮蔽性。

【0043】

廣角 X 線繞射測定所使用的 X 線產生源可為實驗室所使用之管球式或旋轉式等一般裝置，但較佳為使用放射光。放射光中的 X 線不易擴散且輝度高，固可以高精度、短時間進行測定。因此，即使是厚度數十微米的膜樣品，也不需將膜重疊而可用 1 片膜進行測定，並可高精度地進行測定，故適合使用於詳細的結晶配向評價。

【0044】

本發明膜的面配向係數的下限較佳為 0.120，更佳為 0.135，又更佳為 0.139。若未滿前述下限則穿刺強度、衝擊強度等會降低。本發明膜的面配向係數的上限較佳為 0.150。若超過 0.150 則生產性降低，且有時降低彎曲性等。可藉由 MD 倍率、熱固定溫度而使面配向係數在上述範圍內。又，延伸方法而言，相較於同時雙軸延伸較佳為逐步雙軸延伸，尤佳為在 MD 方向延伸後再於 TD 方向延伸之逐步雙軸延伸。

【0045】

本發明膜的厚度方向的折射率的下限較佳為 1.490，更佳為 1.492，又更佳為 1.494。若未滿前述下限則配向過高，故會使得與密封片之間的層合(laminate)強度不足，因而降低耐破裂性。

【0046】

本發明的厚度方向的折射率的上限較佳為 1.510，更佳為 1.505，又更佳為 1.502。若超過前述上限則膜的分子配向不足，會使得力學特性不足。

【0047】

本發明膜的固有黏度的下限較佳為 0.8，更佳為 0.85，又更佳為 0.9。若未滿前述下限則穿刺強度、衝擊強度、耐破裂性等會降低。膜的固有黏度的上限較佳為 1.2。若超過前述上限則延伸時的應力過高，會使製膜性惡化。

【0048】

本發明的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜較佳為膜全部區域皆為相同組成的樹脂。

又，可於本發明的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜積層其他素材的層，該方法係可在製作本發明的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜後貼合，也可在製膜中貼合。

【0049】

本發明膜的衝擊強度（ $\text{J}/\mu\text{m}$ ）的下限較佳為 0.05，更佳為 0.058，又更佳為 0.067。若未滿前述下限則作為袋使用時強度會不足。

【0050】

衝擊強度（ $\text{J}/\mu\text{m}$ ）的上限較佳為 0.2。若超過前述上限則改善效果會飽和。

【0051】

本發明膜的霧度（%）的上限較佳為 6%，更佳為 5.5%，又更佳為 5%。

若超過前述上限，則在膜實施印刷時有可能會損及所印刷文字或圖案的品質。

【0052】

本發明膜的 MD 及 TD 方向的热收縮率（%）的下限較佳為 0。若未滿前述下限則改善效果會飽和，且力學

上也會變得脆弱。

【0053】

本發明膜的 MD 及 TD 方向的熱收縮率（％）的上限較佳為 4.0，更佳為 3.0，又更佳為 2.0，特佳為 1.9。若超過前述上限，則會因印刷等加工時的尺寸變化而產生間距偏移等。

【0054】

本發明的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜係可藉由形成在膜至少一面設置氣體遮蔽層之積層膜，藉此而賦予優異氣體遮蔽性。

【0055】

於本發明的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜積層之氣體遮蔽層，較佳可使用作為無機薄膜層之由金屬或無機氧化物所構成的薄膜、或由聚偏二氯乙烯等的遮蔽樹脂所構成的塗覆層。即使在氣體遮蔽層中，較佳為無機薄膜層係由金屬或無機氧化物所構成的薄膜。形成無機薄膜層的材料只要是可形成薄膜者則無特別限制，從氣體遮蔽性的觀點來看較佳可舉出氧化矽（二氧化矽）、氧化鋁（alumina）、氧化矽與氧化鋁之混合物等的無機氧化物。尤其以薄膜層可兼具柔軟性與緻密性此點來看，較佳為氧化矽與氧化鋁之複合氧化物。該複合氧化物中，氧化矽與氧化鋁的混合比較佳為以金屬分質量比而言 Al 為 20～70％的範圍。Al 濃度若未滿 20％則水蒸氣遮蔽性降低。另

一方面，若超過 70% 則無機薄膜層有變硬的傾向，在印刷或層合等二次加工時有膜被破壞而降低遮蔽性之虞。又，所述氧化矽是指 SiO 或 SiO_2 等的各種矽氧化物或該等的混合物，氧化鋁是指 AlO 或 Al_2O_3 等的各種鋁氧化物或該等的混合物。

【0056】

無機薄膜層的膜厚通常為 $1 \sim 800\text{nm}$ ，較佳為 $5 \sim 500\text{nm}$ 。無機薄膜層的膜厚未滿 1nm 則難以獲得令人滿意的氣體遮蔽性，另一方面，若超過 800nm 則過厚且無法獲得與其相對應之氣體遮蔽性提升效果，從耐彎曲性或製造成本來看反而不利。

【0057】

形成無機薄膜層之方法並無特別限定，可適當採用公知蒸鍍法，例如真空蒸鍍法、濺鍍法、離子鍍法等物理蒸鍍法（PVD 法）、或化學蒸鍍法（CVD 法）等。以下以氧化矽/氧化鋁系薄膜為例說明形成無機薄膜層的典型方法。例如採用真空蒸鍍法時，較佳為使用 SiO_2 與 Al_2O_3 的混合物、或 SiO_2 與 Al 的混合物等作為蒸鍍原料。該等蒸鍍原料通常使用粒子，但此時各粒子的大小較佳為不使蒸鍍時之壓力改變的程度，較佳的粒子徑為 $1\text{nm} \sim 5\text{nm}$ 。加熱可採用電阻加熱、高頻誘導加熱、電子線加熱、雷射加熱等的方式。又可採用反應性蒸鍍，如導入氧、氮、氫、氫、碳酸氣體、水蒸氣等作為反應氣體，或者使用添加臭

氧、離子輔助等手段。又可任意變更成膜條件，如在被蒸鍍體（供蒸鍍之積層膜）施加偏壓、或是將被蒸鍍體加熱或冷卻等。如上述之蒸鍍材料、反應氣體、被蒸鍍體的偏壓、加熱/冷卻等，即使於採用濺鍍法或 CVD 法時也同樣地可進行變更。

【0058】

本發明係根據 2014 年 5 月 21 日申請之日本國專利申請第 2014-105703 號而主張優先權。且本發明係參考並沿用 2014 年 5 月 21 日申請之日本國專利申請第 2014-105703 號之說明書全部內容。

（實施例）

【0059】

以下藉實施例進一步詳細說明本發明，但本發明並不限於下例。又，用以下測定法進行膜的評價。

【0060】

[連續製膜性]

用以下基準評價雙軸延伸膜的製膜性。○及△則判斷為生產性佳。

○：可無破裂地製膜且可連續生產。

△：製膜性稍為不安定且偶爾會產生破裂，但為可連續生產的等級。

×：頻繁地產生破裂且難以連續生產。

【0061】

[厚度]

根據 JIS-Z-1702 的方法進行測定。

【0062】

[膜的固有黏度]

將試料以 130℃ 真空乾燥一天後粉碎或裁切，精秤 80mg 並於苯酚/四氫乙烷=60/40（體積比）的混合溶液中以 80℃ 加熱溶解 30 分鐘。取相同混合溶液 20ml 後於 30℃ 測定。

【0063】

[面中心平均粗度（Ra（nm））]

以原子力顯微鏡（SPM9700、島津製作所製）進行測定。測定條件如下，在測定區域內檢測到 20nm 以上突起時，係變更測定處再進行測定直到未檢測到 20nm 以上突起，1 試料的測定處合計 10 處。使用裝置所附圖像解析軟體計算所得圖像的面中心平均粗度（Ra）。

又，對每一個試料之澆鑄時接觸冷硬輥的面（F 面）及其相反面（B 面）實施測定。

模式：動態模式

懸臂：ORIMPUS 公司製 MicroCantilever

OMCL-AC200TS-C3

共振頻率 150 (Hz)、彈性常數 9 (N/m)

測定範圍：500nm×500nm 正方區域

掃描速度：1Hz

掃描條數：512×512 條

【0064】

[廣角 X 線繞射]

本發明的實施例係於大型放射光施設 Spring-8 之 Frontier Softmaterial 開發產學連合體 (FSBL) 所有之 BEAMLINE BL03XU 的第 2 艙口中進行測定，已使 X 線源方向與膜邊方向的截面所成角度為垂直之方式設置測定膜，並從膜的邊方向進行廣角 X 線 (WAXS) 測定。測定條件如下。

【0065】

X 線波長為 0.1nm，檢測器使用附影像板 (RIGAKU R-AXIS VII) 或影像增強器之 CCD(Charge Coupled Device; 電荷耦合元件)照相機 (Hamatsu Photonics V7739P + ORCA R2)，由設置試料前後之離子室的值而計算透過率。考量暗電流 (暗雜訊 (dark noise)) 及透過率而對所得 2 次元影像進行空氣散射修正。照相機長的測定係使用氧化鈾 (CeO₂)，並使用 Fit2D (European Synchrotron Radiation Facility 製軟體

[<http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>]) 計算
(110) 面的方位角剖面圖(profile)。

【0066】

[散射光強度比 (I_1/I_2)]

從測定各樣品所得之散射向量-散射光強度圖中取出與膜厚度方向平行之方向(緯線方向)的剖面圖、及與膜的 MD 方向平行之方向(經線方向)的剖面圖。

讀取與膜厚度方向平行之方向的剖面圖中散射向量 16.5nm^{-1} 附近所顯示之源自 PBT 結晶的 (100) 面的散射光波峰強度 (I_1)，並讀取與膜的 MD 方向平行之方向的剖面圖中散射向量 12.3nm^{-1} 附近所顯示之 (010) 面所造成的散射光波峰強度 (I_2)。藉由下式 (2) 計算散射光強度比。

$$\text{散射光強度比} = I_1/I_2 \quad \cdot \cdot \cdot (2)$$

(I_1 為從膜的邊方向射入 X 線時，在與膜厚度方向平行的方向所觀察之聚對苯二甲酸丁二酯結晶構造的 (100) 面所造成的散射向量中的散射光波峰強度； I_2 為從膜的邊方向射入 X 線時，在與膜的 MD 方向平行的方向所觀察之聚對苯二甲酸丁二酯結晶構造的 (010) 面所造成的散射向量中的散射光波峰強度。)

【0067】

[厚度精度 (T_v (%))]

從所得膜輥之寬方向切取膜片，使用針盤量規並以 5cm 之間距進行測定。

【0068】

[霧度值]

依照 JIS-K-7105 之方法，使用霧度計（日本電色製、NDH2000）對試料的 3 個不同處進行測定，以其平均值作為霧度。

【0069】

[厚度方向的折射率、面配向係數]

從輥樣品之寬方向取樣 10 點樣品。根據 JIS K 7142-1996 5.1（A 法），以鈉 D 線作為光源並藉由亞貝折射計（Abbe refractometer）測定該樣品在膜長方向的折射率（ n_x ）、在寬方向的折射率（ n_y ）、及在厚度方向的折射率（ n_z ），藉由下式計算面配向係數（ ΔP ）。又，以所得面配向係數的平均值作為面配向係數。

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

【0070】

[衝擊強度]

使用東洋精機製作所股份有限公司製衝擊測試機，並測定在 23℃ 環境中膜的衝擊打穿強度。衝擊球面使用直徑為 1/2 吋者。單位為 J/μm。

【0071】**[熱收縮率]**

除了試驗溫度為 150℃、加熱時間為 15 分鐘以外，根據 JIS-C-2318 所記載的尺寸變化試驗法而測定聚對苯二甲酸丁二酯膜的熱收縮率。

【0072】**[耐針孔性]**

將膜與 LLDPE 密封片(東洋紡製 L4102、厚度 40 μ m)乾式積層，並裁切為 20.3cm (8 吋) × 27.9cm (11 吋) 的大小，將該裁切後的長方形試驗膜在溫度 23℃、相對濕度 50 % 的條件下放置 24 小時以上而進行調節 (conditioning)。之後將該長方形試驗膜捲為長 20.3cm (8 吋) 的圓筒狀。接著將該圓筒狀膜的一端固定於揉搓測試機 (Gelvo flex tester, 理學工業公司製 No.901 型) (根據 MIL-B-131C 之規格) 的圓盤狀固定頭的外周，並將圓筒狀膜的另一端固定於與固定頭相隔 17.8cm (7 吋) 並相對向之測試機的圓盤狀可動頭的外周。接著將可動頭於固定頭之方向沿著平行相對向的兩頭的軸，一邊靠近 7.6cm (3.5 吋) 一邊旋轉 440°，接著不進行旋轉而直線前進 6.4cm (2.5 吋)，之後逆向實行上述操作使可動頭回到最初位置，以此為 1 循環之彎曲試驗，以每分鐘 40 次循環的速度連續進行 2000 次循環。實施係於 5℃ 進行。之後，除了固定於固定頭外周及可動頭外周之部分外，測量試驗

膜在 17.8cm (7 吋) × 27.9cm (11 吋) 內的部分所產生的針孔數 (亦即測量每 497cm² (77 平方吋) 的針孔數)。

【0073】

[耐破裂性]

將膜與 LLDPE 密封片(東洋紡製 L4102、厚度 40μm) 乾式積層，並裁切為 15cm×15cm 正方形之大小，以密封片為內側之方式重疊 2 片，並對 3 個方向以密封溫度 160℃、密封寬 1.0cm 進行熱封，藉此獲得內寸 13cm 的 3 方向密封袋。於所得之 3 方向密封袋充填水 250ml 後進行熱封而封口，而製作充填有水的 4 方向密封袋。將所得之 4 方向密封袋於室溫 5℃、濕度 35%RH 的環境下，從高 100cm 的位置落下於水泥板上，計算至產生破裂或針孔為止的落下次數。

【0074】

[氧透過度]

根據 JIS K7126-2 A 法，使用氧透過率測定裝置 (MOCON 公司製「OX-TRAN 2/21」) 並在 23℃、65% RH 的條件下測定。又，測定時以無機薄膜面為氧氣側。

【0075】

[水蒸氣透過度]

根據 JIS K7129 B 法，使用水蒸氣透過率測定裝置 (MOCON 公司製「PERMATRAN-W 3/31」) 在 40℃、

90%RH 的條件下測定。又，測定時以無機薄膜面為高濕度側。

【0076】

[原料樹脂]

(PBT 樹脂)

後述實施例 1~5 的膜作製中，主原料之 PBT 樹脂係使用 1100-211XG (CHANG CHUN PLASTICS CO.LTD.、固有黏度 1.28dl/g)。

【0077】

(調製提升靜電密著性之聚酯樹脂：PET1)

升溫酯化反應罐，並於到達 200℃ 時加入含有對苯二甲酸[86.4 質量分]及乙二醇[64.4 質量分]的漿液，一邊攪拌一邊添加作為觸媒之三氧化錫[0.025 質量分]及三乙胺[0.16 質量分]。接著進行加熱升溫，在表壓 0.34MPa、240℃ 之條件進行加壓酯化反應。之後使酯化反應罐內回到常壓，添加醋酸鎂 4 水合鹽[0.34 質量分]，接著添加磷酸三甲酯[0.042 質量分]。接著花費 15 分鐘升溫至 260℃ 後，添加磷酸三甲酯[0.036 質量分]，接著添加醋酸鈉[0.0036 質量分]。將所得酯化反應生成物移至聚縮合反應罐，在減壓下從 260℃ 慢慢升溫至 280℃ 後，在 285℃ 進行聚縮合反應。聚縮合反應結束後，以孔徑 5 μ m (初期過濾效率 95%) 的不鏽鋼燒結體製過濾器進行過濾處理，將所得聚

縮合反應生成物錠粒化，而得鹼土類金屬原子（M2）與磷原子（P）的質量比（M2/P）為 2.24、固有黏度 0.61 的 PET 樹脂。以其作為 PET1。

【0078】

（調製聚對苯二甲酸乙二酯樹脂：PET2）

升溫酯化反應罐，並於到達 200℃ 時加入含有對苯二甲酸[86.4 質量分]及乙二醇[64.4 質量分]之漿液，一邊攪拌一邊添加作為觸媒之三氧化銻[0.025 質量分]及三乙胺[0.16 質量分]。接著進行加熱升溫，以表壓 0.34MPa、240℃ 之條件進行加壓酯化反應。將所得酯化反應生成物移至聚縮合反應罐，在減壓下從 260℃ 慢慢升溫至 280℃ 後，在 285℃ 進行聚縮合反應。聚縮合反應結束後，以孔徑 5 μ m（初期過濾效率 95%）的不鏽鋼燒結體製過濾器進行過濾處理，將所得聚縮合反應生成物錠粒化，而製作固有黏度為 0.62dl/g 的 PET 樹脂。以其作為 PET2。

【0079】

[實施例 1]

使用單軸擠出機，添加含有 PBT 樹脂及作為惰性粒子之平均粒徑 2.4 μ m 的二氧化矽粒子的母料，以增滑劑濃度成為 1600ppm 之方式摻配並於 295℃ 熔融後，將熔融線導入 12 元件(element)的靜態混合機。藉此進行 PBT 熔融物的分割、積層，而獲得以相同原料所構成之多層熔融物。從 265℃ 的 T-模具澆鑄並藉由靜電密著法密著於 15℃

的冷硬輥，而得未延伸片。接著以 60°C 於縱方向進行 3.3 倍輥延伸，接著通過拉幅機並以 70°C 於橫方向延伸 3.6 倍，實施 210°C 、3 秒的緊張熱處理、及 1 秒之 5% 緩和處理後，裁切去除兩端部，而得厚度為 $12\mu\text{m}$ 的 PBT 膜。所得膜的製膜條件、物性及評價結果示於表 1 及表 3。

為求面中心平均粗度 R_a 所測定之實施例 1 的膜表面的原子力顯微鏡圖像係示於圖 1。

又，為求散射光強度比 (I_1/I_2) 所測定之實施例 1 的散射向量-散射光強度圖係示於圖 3。

【0080】

[實施例 2~4]

除了將實施例 1 之原料組成、製膜條件變更為表 1 所記載的雙軸延伸膜以外，以與實施例 1 相同方式進行。所得膜的製膜條件、物性及評價結果係示於表 1 及表 3。

【0081】

[比較例 1~3]

使用單軸擠出機並藉由表 2 所記載之條件而獲得膜。所得膜的製膜條件、物性及評價結果係示於表 2 及表 4。

為求面中心平均粗度 R_a 所測定之比較例 2 的膜表面的原子力顯微鏡圖像係示於圖 2。

又，散射光強度比（ I_1/I_2 ）所測定之比較例 2 的散射向量-散射光強度圖係示於圖 4。

【0082】

[參考例 1]

使用市售關西化學工業公司製 PBT 膜作為代表之吹膜(inflation)雙軸延伸 PBT 膜。

【0083】

[無機薄膜層的形成（蒸鍍）]

接著在前述所得膜的一面上，以電子線蒸鍍法形成二氧化矽與氧化鋁的複合無機氧化物層作為無機薄膜層。蒸鍍源係使用 3mm~5mm 左右的粒子狀 SiO_2 （純度 99.9%）與 Al_2O_3 （純度 99.9%）。此複合氧化物層的組成係 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （質量比）=60/40。又，如此所得膜（無機薄膜層含有膜）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。

【0084】

[參考例 2]

使用東洋紡製的無機二元蒸鍍遮蔽 PET 膜之 ECOSYAR（註冊商標）VE100。膜的物性及評價結果示於表 2 及表 4。

【0085】

【表 1】

項目			單位	實施例			
				1	2	3	4
原料	PBT 樹脂	原料樹脂 I.V.		1.28	1.28	1.28	1.28
		比率	質量%	100	100	95	90
	惰性粒子	名稱	-	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽
		比率	ppm	1600	1600	1600	1600
	PBT 以外之聚酯樹脂	名稱	-	-		PET1	PET2
		比率	質量%	-	-	5	10
製膜條件	擠出溫度		℃	265	265	270	275
	有無超多層化		-	有	有	有	有
	元件數		個	12	12	10	10
	冷硬輥溫度		℃	15	15	15	15
	延伸順序		-	MD-TD	MD-TD	MD-TD	MD-TD
	MD 延伸溫度		℃	60	60	60	60
	MD 延伸倍率		倍	3.3	3.3	3	3
	TD 延伸溫度		℃	70	70	70	70
	TD 延伸倍率		倍	3.6	4.0	3.6	4.0
	熱固定溫度		℃	210	210	205	210
	鬆弛率		%	5	5	5	5
	連續製膜性		-	○	○	○	○
物性	厚度、μm		μm	12	20	12	20
	膜的固有黏度			1.006	1.044	0.968	0.938
	中心平均粗度	F 面	nm	0.692	0.721	0.874	0.941
		B 面	nm	0.731	0.755	0.885	0.983
	X 線散射光強度比		I ₁ /I ₂	4.2	3.9	2.1	1.8
	厚度精度		TV%	11.8	10.2	12.3	12.8
	霧度		%	3.5	4.3	3.2	4.1
	厚度方向的折射率		-	1.50	1.498	1.493	1.494
	面配向係數		-	0.145	0.146	0.147	0.146
	衝擊強度		J/μm	0.062	0.085	0.068	0.055
	MD 熱收縮率		%	1.87	1.57	2.43	1.84
	TD 熱收縮率		%	0.75	1.97	2.22	1.43
	耐針孔性		個	4	6	8	9
	耐破裂性		次	100 以上	100 以上	100 以上	100 以上

【0086】

【表 2】

項目			單位	比較例			參考例	
				1	2	3	1	2
原料	PBT 樹脂	原料樹脂 I.V.		1.28	1.28	1.28	PBT	蒸鍍 PET 東洋紡 製 VE100
		比率	質量 %	100	100	80	100	
	惰性粒子	名稱	-	二氧化 矽	二氧化 矽	二氧化 矽	-	
		比率	ppm	1600	1600	1600	-	
	PBT 以外之聚酯 樹脂	名稱	-	-	-	PET2	-	
		比率	質量 %	-	-	20		
製膜條 件	擠出溫度		℃	265	265	275	吹膜製 膜	
	有無超多層化		-	無	無	有		
	元件數		個	-	-	12		
	冷硬輓溫度		℃	25	0	15		
	延伸順序		-	TD-MD	TD-MD	MD-TD		
	MD 延伸溫度		℃	60	60	60		
	MD 延伸倍率		倍	3.3	3.3	3		
	TD 延伸溫度		℃	70	70	70		
	TD 延伸倍率		倍	3.5	3.5	4.0		
	熱固定溫度		℃	200	200	200		
	鬆弛率		%	5	5	5		
	連續製膜性		-	×	△	○		
物性	厚度、μm		μm		12	12	25	12
	膜的固有黏度				1.002	0.90	-	0.58
	中心平均粗度	F 面	nm		1.043	1.061		
		B 面	nm		1.121	1.135		
	X 線散射光強度 比		I ₁ /I ₂		0.3	2.1	-	
	厚度精度		TV%		18	13.1	35	
	霧度		%		3.7	3	12	
	厚度方向的折射率		-		1.549	1.493	-	1.4935
	面配向係數		-		0.141	0.146	-	0.16
	衝擊強度		J/μm		0.066	0.053	0.031	0.042
	MD 熱收縮率		%		4.20	1.56	0.70	1.40
	TD 熱收縮率		%		4.60	2.28	-0.60	0.20
	耐針孔性		個		8	13	1	30
	落下試驗		次		52	38	8	1

【0087】

【表 3】

項目		單位	實施例			
			1	2	3	4
遮蔽層		-	二氧化矽-氧化鋁	二氧化矽-氧化鋁	二氧化矽-氧化鋁	二氧化矽-氧化鋁
遮蔽性	氧透過率	cc/m ² •day	1.12	1.27	1.2	1.39
	水蒸氣透過率	g/m ² •day	1.0	1.0	2.1	1.37

【0088】

【表 4】

項目		單位	比較例		參考例	
			2	3	1	2
遮蔽層		-	二氧化矽-氧化鋁	二氧化矽-氧化鋁	二氧化矽-氧化鋁	二氧化矽-氧化鋁
遮蔽性	遮蔽性	cc/m ² •day	2.8	2.3	2.2	1.0
		g/m ² •day	3.1	2.5	3.0	1.0

(產業上之可利用性)

【0089】

藉由本發明可獲得兼具優異厚度精度、耐針孔性、耐破裂性，且在設置氣體遮蔽層時可賦予優異遮蔽性之雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜，可廣泛使用於食品包裝、醫藥品包裝領域，尤其是需要耐針孔性、耐破裂性、氣體遮蔽性的包裝材料，因此可期望對於業界有很大貢獻。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

- 1.一種雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜，係含有 90 質量 % 以上之聚對苯二甲酸丁二酯，至少一面之 500nm×500nm 正方區域的面中心平均粗度為 1.0nm 以下，該 500nm×500nm 正方區域不含惰性粒子所造成的突起。
- 2.如請求項 1 所記載的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜，其中在前述雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜從膜的邊方向測定廣角 X 線繞射所得的散射向量-散射光強度圖中，散射光強度比滿足下式 (1)：

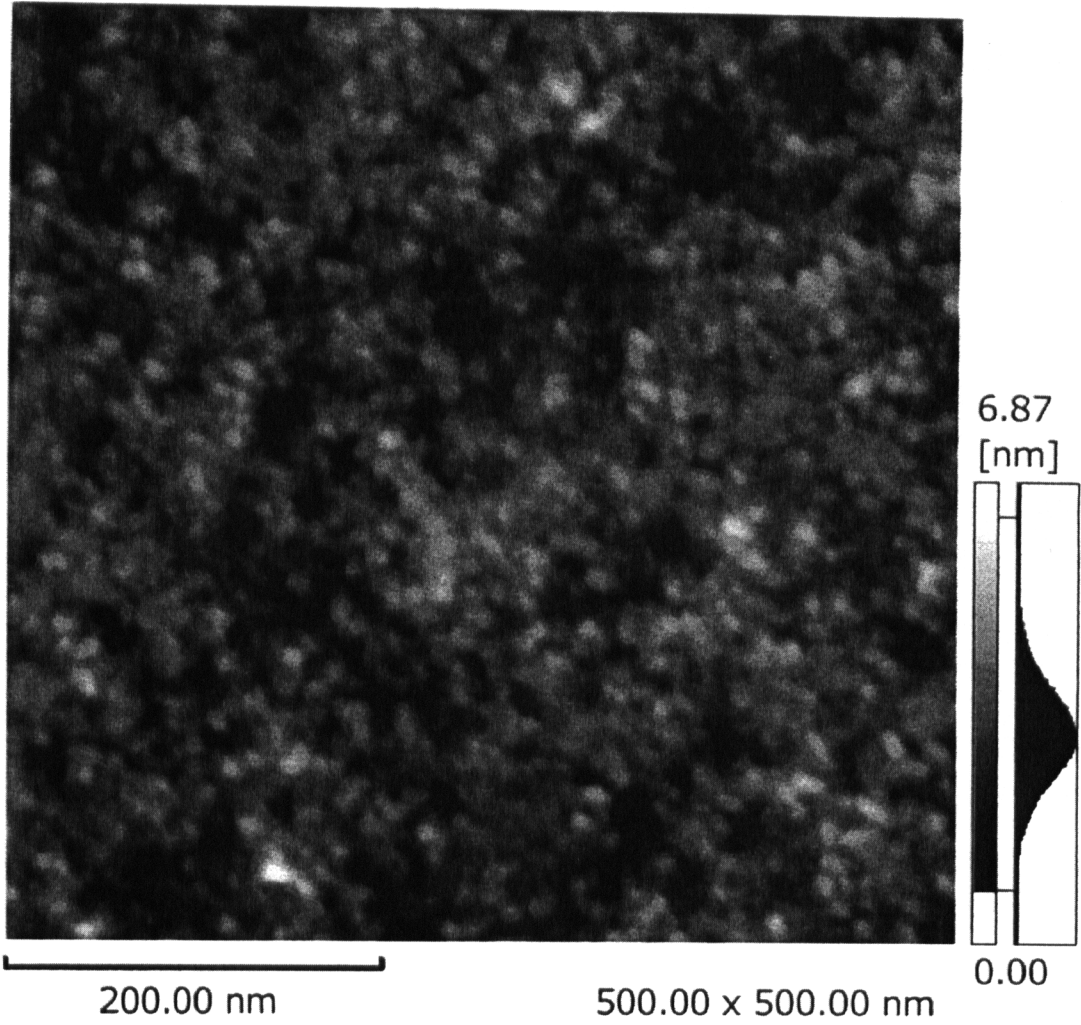
$$I_1/I_2 > 1.0 \quad \dots (1);$$

I_1 為從膜的邊方向射入 X 線時，在與膜厚度方向平行的方向所觀察之聚對苯二甲酸丁二酯結晶構造的 (100) 面所造成的散射向量中的散射光波峰強度； I_2 為從膜的邊方向射入 X 線時，在與膜的縱延伸方向平行的方向所觀察之聚對苯二甲酸丁二酯結晶構造的 (010) 面所造成的散射向量中的散射光波峰強度。

- 3.一種氣體遮蔽性積層膜，係在請求項 1 或 2 所記載的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜的至少一面積層氣體遮蔽層。
- 4.如請求項 3 所記載的氣體遮蔽性積層膜，其中在前述氣體遮蔽層係氧化物蒸鍍膜。

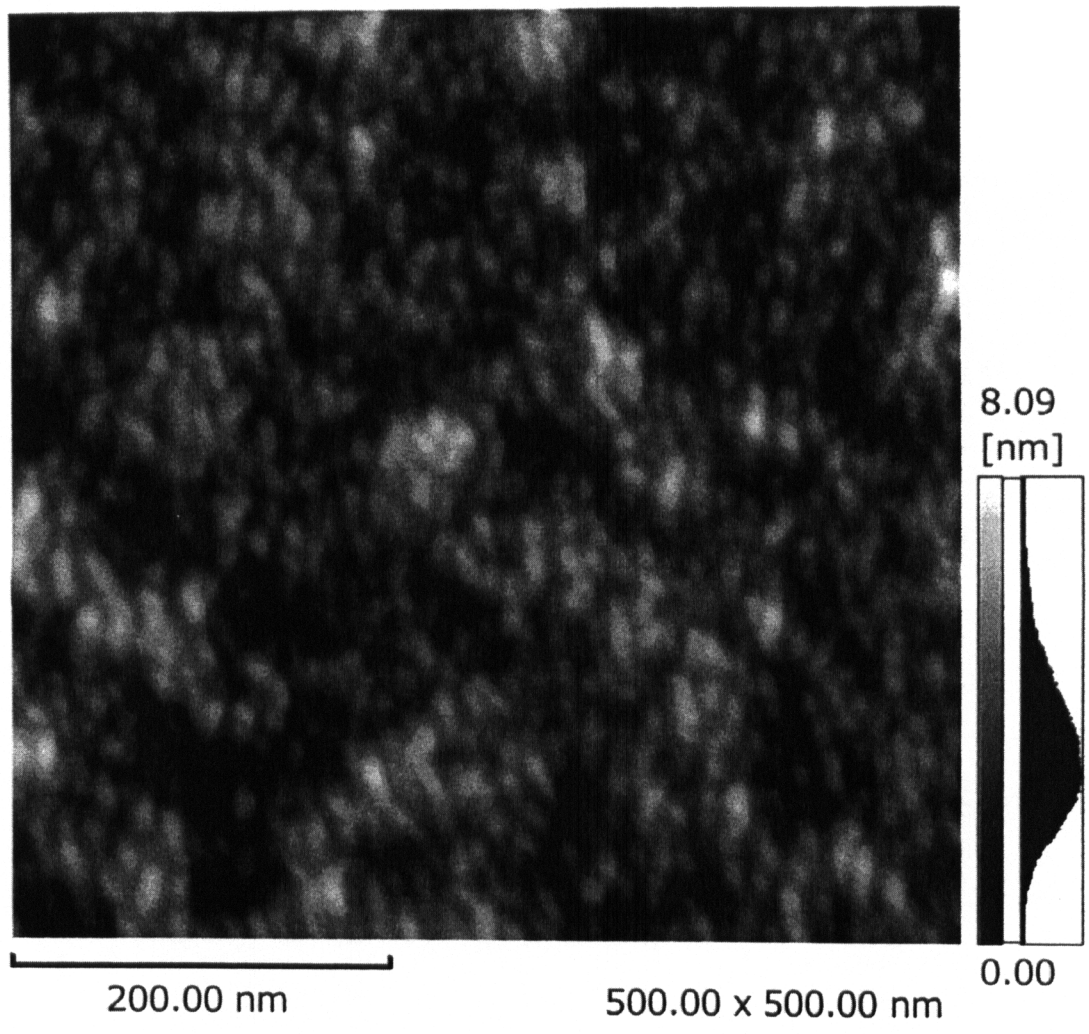
- 5.一種雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜的製造方法，係製造請求項 1 或 2 所記載的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜，係將相同組成以 60 層以上多層化後，將澆鑄的未延伸片雙軸延伸。
- 6.如請求項 5 所記載的雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜的製造方法，其中前述雙軸延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜的延伸方法係逐步雙軸延伸法。

圖式



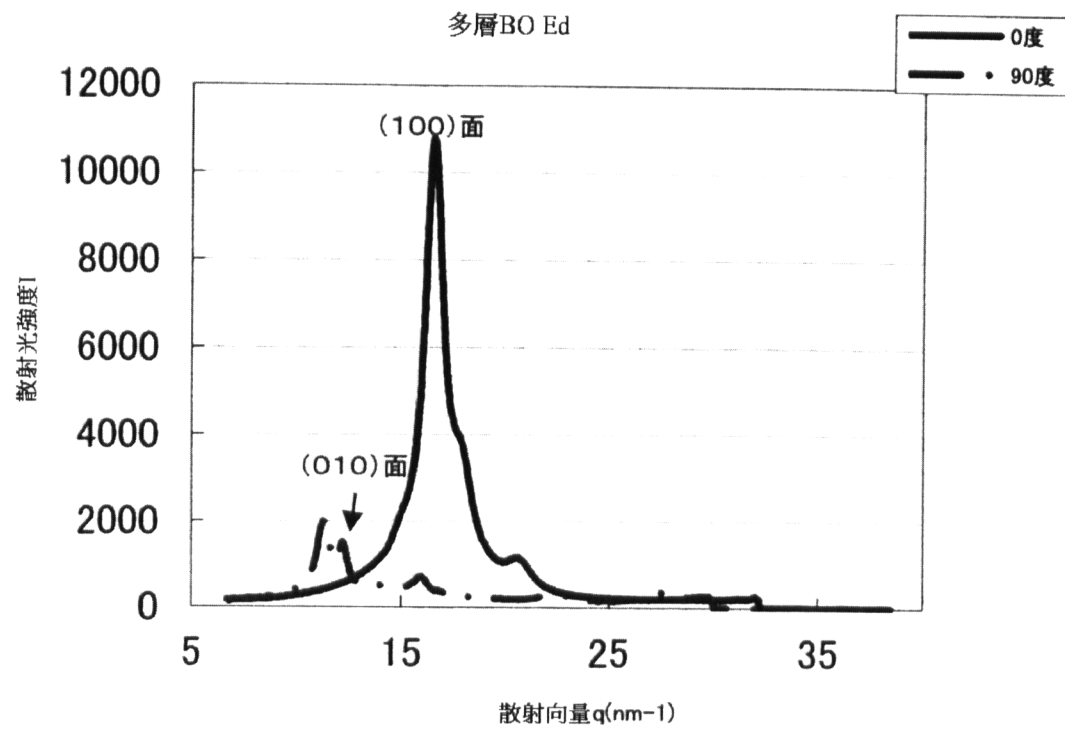
實施例1(超多層)PBT的AFM圖像

圖 1



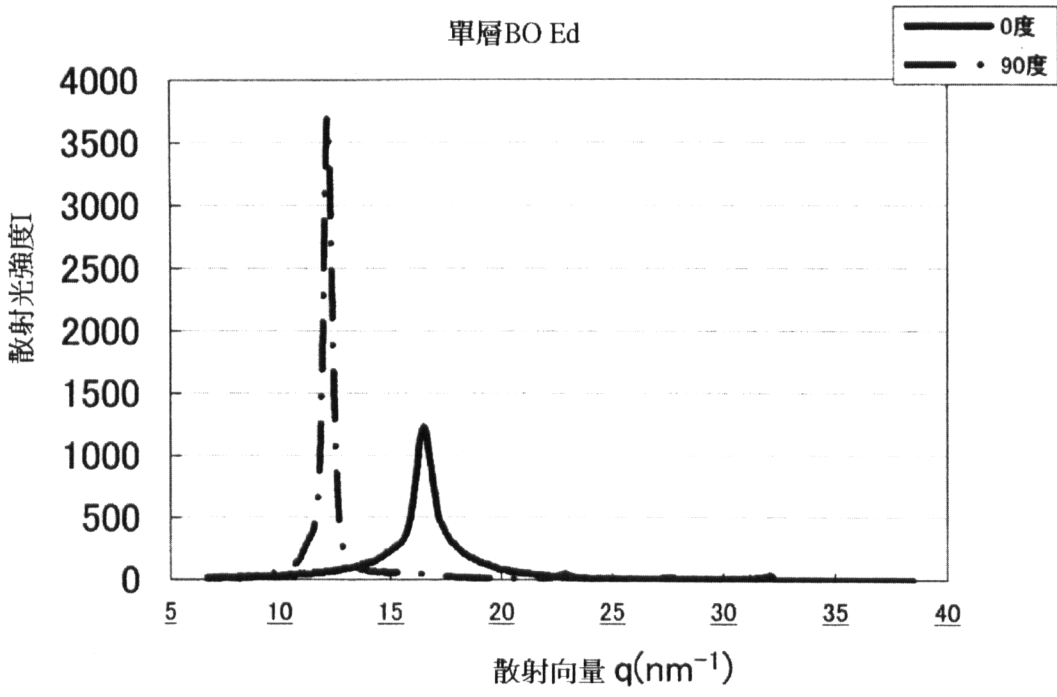
比較例2(單層PBT)的AFM圖像

圖 2



實施例1(超多層PBT)的散射向量-散射光強度圖

圖 3



比較例2(單層PBT)的散射向量-散射光強度圖

圖 4