



(10) 申请公布号 CN 116981564 A

(43) 申请公布日 2023.10.31

(21) 申请号 202280021032.2

(22) 申请日 2022.03.16

(30) 优先权数据

2021-044014 2021.03.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/012054 2022.03.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/196738 JA 2022.09.22

(71) 申请人 东洋纺株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 后藤考道 远藤卓郎

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 薛海蛟

(51) Int.Cl.

B32B 27/34 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

双轴拉伸聚酰胺膜及层压膜

(57) 摘要

本发明提供一种双轴拉伸聚酰胺膜, A层包含50~90质量%的聚酰胺6及10~50质量%的聚酰胺6共聚物, B层包含5~30质量%的聚酰胺6、70~95质量%的聚酰胺6共聚物及0~0.10质量%的有机润滑剂, C层包含70质量%以上的聚酰胺6及0.05~1质量%的平均粒径为0.1~10 μm的微粒, 各层被依照B层、A层、C层的顺序构成, 所述B层的表面的临界表面张力为27.0mN/m以上, 所述B层的表面的表面自由能的色散成分 γ_d 为27.0mJ/m²以上, 氢键成分 γ_h 为10.0mJ/m²以下。

1. 一种双轴拉伸聚酰胺膜,其包含A层、B层及C层,
A层包含50质量%~90质量%的聚酰胺6及10质量%~50质量%的聚酰胺6共聚物,
B层包含5质量%~30质量%的聚酰胺6、70质量%~95质量%的聚酰胺6共聚物及0质量%~0.10质量%的有机润滑剂,
C层包含70质量%以上的聚酰胺6及0.05质量%~1质量%的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 的微粒,
各层被依照B层、A层、C层的顺序构成,
所述B层的表面中的根据在 25°C 、50%R.H.下测定的水、甲酰胺、二碘甲烷、乙二醇及正十六烷的接触角求出的临界表面张力为 27.0mN/m 以上,
所述B层的表面中的根据在 25°C 、50%R.H.下测定的水、二碘甲烷及正十六烷的接触角求出的表面自由能的色散成分 γ_d 为 27.0mJ/m^2 以上,氢键成分 γ_h 为 10.0mJ/m^2 以下。
2. 根据权利要求1所述的双轴拉伸聚酰胺膜,其中,
所述聚酰胺6共聚物中,以聚酰胺6共聚物为100质量%,聚酰胺6以外的共聚成分的质量比为3质量%~35质量%。
3. 根据权利要求1或2所述的双轴拉伸聚酰胺膜,其中,
所述聚酰胺6共聚物为聚酰胺6/66和/或聚酰胺6/12。
4. 一种层压膜,其在权利要求1~3中任一项所述的双轴拉伸聚酰胺膜的B层的表面直接层压有密封膜。
5. 一种层压膜,其在权利要求1~3中任一项所述的双轴拉伸聚酰胺膜的B层的表面具有印刷层,并在所述印刷层层压有密封膜。
6. 根据权利要求4或5所述的层压膜,其耐水层压强度为 $3.0\text{N}/15\text{mm}$ 以上。
7. 一种包装袋,其使用了权利要求4~6中任一项所述的层压膜。

双轴拉伸聚酰胺膜及层压膜

技术领域

[0001] 本发明涉及包装材料、特别是食品包装用材料中使用的双轴拉伸聚酰胺膜。

背景技术

[0002] 双轴拉伸聚酰胺膜由于拉伸强度、弯曲强度、耐针孔性、耐油性、阻氧性等优异,因此被作为包装材料、特别是食品包装用材料使用。

[0003] 对于双轴拉伸聚酰胺膜,通常层叠(也称作层压)聚乙烯、聚丙烯等能够热封的聚烯烃膜(也称作密封膜),对制成袋的缘部进行热封后作为包装袋等使用。但是,在将双轴拉伸聚酰胺膜与密封膜的层压膜用于液体汤袋、含水物用袋的情况下,经层压的膜间的粘接强度(也称作层压强度)弱,存在有经层压的膜发生剥离的问题。特别是,在进行蒸煮等高温下的热水处理后,水渗透到经过层压的膜间,存在有双轴拉伸聚酰胺膜与密封膜之间的层压强度极度地降低的缺点。

[0004] 作为改良层压强度的方法,提出过在制造膜的工序中对膜表面进行涂覆、提高粘接强度的方法(参照专利文献1)。但是,该方法存在有生产率变差、生产成本升高的问题。此外,因涂覆而存在有产生粘连的问题、产生条纹、伤痕的缺陷的问题、在向双轴拉伸聚酰胺膜上实施印刷时印刷油墨的墨点缺漏等问题。因此,要求有印刷性优异并且不进行涂覆时层压强度也高的双轴拉伸聚酰胺膜。

[0005] 因而,提出过对将在表层配合有共聚聚酰胺的层共挤出而得的未拉伸片进行双轴拉伸的层叠聚酰胺膜(参照专利文献2)。但是,该方法中虽然层压强度提高,然而为了获得高的耐水层压强度,需要在制造膜的工序中对膜表面进行涂覆,并非能够完全解决先前举出的课题的方案。

[0006] 专利文献3及专利文献4中,公开过具有基材层及易粘接层、且在易粘接层中包含聚酰胺6和聚酰胺6共聚物的层叠拉伸聚酰胺膜。但是,通过实施电晕处理而提高亲水性的结果是,有耐水层压强度降低的情况,在易粘接层中包含有机润滑剂的结果是,有产生印刷不均的情况。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2000-238216号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2003-251772号公报

[0011] 专利文献3:国际公开2019/065161号公报

[0012] 专利文献4:国际公开2020/195795号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 本发明的目的在于,提供粘接强度、特别是耐水层压强度优异、印刷性也优异的双轴拉伸聚酰胺膜及使用了该双轴拉伸聚酰胺膜的层压膜。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,利用在聚酰胺6为主成分的基材层层叠配合有特定范围的聚酰胺6共聚物的易粘接层的双轴拉伸聚酰胺膜能够解决课题,从而完成了本发明。

[0017] 本发明包含以下的构成。

[0018] (1)一种双轴拉伸聚酰胺膜,其包含A层、B层及C层,

[0019] A层包含50~90质量%的聚酰胺6及10~50质量%的聚酰胺6共聚物,

[0020] B层包含5~30质量%的聚酰胺6、70~95质量%的聚酰胺6共聚物及0~0.10质量%的有机润滑剂,

[0021] C层包含70质量%以上的聚酰胺6及0.05~1质量%的平均粒径为0.1~10 μm 的微粒,

[0022] 各层被依照B层、A层、C层的顺序构成,

[0023] 上述B层的表面中的根据在25 $^{\circ}\text{C}$ 、50%R.H.下测定的水、甲酰胺、二碘甲烷、乙二醇及正十六烷的接触角求出的临界表面张力为27.0mN/m以上,

[0024] 上述B层的表面中的根据在25 $^{\circ}\text{C}$ 、50%R.H.下测定的水、二碘甲烷及正十六烷的接触角求出的表面自由能的色散成分 γ_d 为27.0mJ/m²以上,氢键成分 γ_h 为10.0mJ/m²以下。

[0025] (2)根据(1)中记载的双轴拉伸聚酰胺膜,其中,上述聚酰胺6共聚物中,以聚酰胺6共聚物为100质量%,聚酰胺6以外的共聚成分的质量比为3~35质量%。

[0026] (3)根据(1)或(2)中记载的双轴拉伸聚酰胺膜,其中,上述聚酰胺6共聚物为聚酰胺6/66和/或聚酰胺6/12。

[0027] (4)一种层压膜,其在(1)~(3)中任一项记载的双轴拉伸聚酰胺膜的B层的表面直接层压有密封膜。

[0028] (5)一种层压膜,其在(1)~(3)中任一项记载的双轴拉伸聚酰胺膜的B层的表面具有印刷层,在上述印刷层层压有密封膜。

[0029] (6)根据(4)或(5)中记载的层压膜,其中,耐水层压强度为3.0N/15mm以上。

[0030] (7)一种包装袋,其使用了(4)~(6)中任一项记载的层压膜。

[0031] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜通过包含50~90质量%的聚酰胺6的A层,而具有双轴拉伸聚酰胺膜所具有的优异的拉伸强度、冲击强度。B层在有助于双轴拉伸聚酰胺膜所具有的上述的优异特性的同时,能够极大地增强与密封膜的层压强度。特别是能够大幅度提高耐水层压强度,而且印刷油墨的润湿性优异,因此具有优异的印刷适应性。通过在C层中含有规定量的平均粒径0.1~10 μm 的微粒,能够减小摩擦系数,在将本发明的聚酰胺膜制成袋时,袋之间的滑动性也良好,因此填充内容物时的袋的运送性优异。

[0032] 发明效果

[0033] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜及层压膜由于在双轴拉伸聚酰胺膜所具有的优异的冲击强度等基础上,耐水层压强度也高,因此在汤包装袋、含水物的包装袋等的运送中,有效地防止因冲击、振动而导致的包装袋的破袋。

[0034] 另外,本发明的层压层叠体中使用的双轴拉伸聚酰胺膜及层压膜由于省去涂覆工序,因此具有生产率良好且经济、伤痕等缺陷少的优点。而且由于没有层叠涂覆剂,因此还有卫生的优点。

具体实施方式

[0035] 以下,对本发明进行详细说明。

[0036] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜是由不同组成的至少三层构成的聚酰胺膜。

[0037] [A层:基材层]

[0038] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的A层起到作为基材的作用,其特征在于,包含50~90质量%的聚酰胺6及10~50质量%的聚酰胺6共聚物。在聚酰胺6少于50质量%的情况下,有可能无法获得充分的冲击强度、高温下的尺寸稳定性、透明性。此外,通过包含聚酰胺6共聚物,能够提高A层与B层之间的粘接强度。

[0039] [B层:易粘接层]

[0040] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的B层起到提高与密封膜、其他膜的密合性的作用,其特征在于,包含5~30质量%的聚酰胺6、70~95质量%的聚酰胺6共聚物及0~0.10质量%的有机润滑剂。在聚酰胺6共聚物的含量少于70质量%的情况下,有可能无法获得充分的耐水层压强度。此外,B层不包含有机润滑剂,或者包含有机润滑剂时的含量为0.10质量%以下。此外,B层可以含有0.05~1质量%的平均粒径为0.1~10 μm 的微粒。利用微粒,在B层表面形成微小的突起,减少层叠拉伸膜面间的接触,使膜容易滑动。

[0041] [C层:易滑层]

[0042] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的C层起到提高膜的滑动性的作用,其特征在于,包含70质量%以上的聚酰胺6及0.05~1质量%的平均粒径为0.1~10 μm 的微粒。通过含有70质量%以上的聚酰胺6,能够维持双轴拉伸聚酰胺膜的强度。聚酰胺6更优选为80质量%以上,特别优选为90质量%以上。通过使C层含有0.05~1质量%的平均粒径为0.1~10 μm 的微粒,在C层表面形成微小的突起,减少层叠拉伸膜面间的接触,使膜容易滑动。此外,可以在C层中包含有机润滑剂。C层可以包含聚酰胺6共聚物,也可以不包含,然而优选的方式为不包含聚酰胺6共聚物。

[0043] [聚酰胺6]

[0044] 聚酰胺6通常利用 ϵ -己内酰胺的开环聚合来制造。利用开环聚合得到的聚酰胺6通常在用热水除去 ϵ -己内酰胺单体后,进行干燥后被利用挤出机熔融挤出。聚酰胺6的相对粘度优选为1.8~4.5,更优选为2.6~3.2。在相对粘度小于1.8的情况下,膜的冲击强度不足。在大于4.5的情况下,挤出机的负荷变大,难以获得拉伸前的片。

[0045] 作为聚酰胺6,在使用通常使用的由化石燃料来源的单体聚合而得的聚酰胺6的基础上,还可以使用由废弃塑料制品、废弃轮胎橡胶、纤维、渔网等废弃聚酰胺6制品进行化学回收而得的聚酰胺6。作为获得由废弃聚酰胺6制品进行化学回收而得的聚酰胺6的方法,例如可以使用如下的方法,即,在回收聚酰胺制品的已使用品后,进行解聚而得到 ϵ -己内酰胺,对其进行纯化后使聚酰胺6聚合。

[0046] 而且,可以使用对从聚酰胺膜的制造工序产出的废料进行机械回收而得的聚酰胺6。所谓进行机械回收而得的聚酰胺6,例如为对制造双轴拉伸聚酰胺膜时生成的不合标准的无法出售的膜、作为切割端材(修剪边缘)而产生的碎屑材料进行回收、并通过熔融挤出、压缩成形而颗粒化了的原料。

[0047] [聚酰胺6共聚物]

[0048] 本发明中使用的聚酰胺6共聚物中,以聚酰胺6共聚物为100质量%,聚酰胺6以外

的共聚成分的质量比为3~35质量%。在聚酰胺6以外的共聚成分的比率小于3质量%的情况下,有可能无法获得充分的耐水层压强度。若共聚物中的共聚成分的比率大于35质量%,则共聚物的结晶性变低,在进行原料供给时有难以进行操作的情况。聚酰胺6以外的共聚成分的比率优选为5~30质量%,更优选为5~25质量%。

[0049] 上述聚酰胺6共聚物的熔点优选为170~220℃。更优选为175~215℃,进一步优选为180~210℃。若聚酰胺6共聚物的熔点高于215℃,则有无法获得充分的耐水粘接性的情况。若聚酰胺6共聚物的熔点低于170℃,则在进行原料供给时有难以进行操作的情况。

[0050] 聚酰胺6共聚物可以通过对于 ϵ -己内酰胺或氨基己酸将共聚成分以3~35质量%的比率共聚而得。此处共聚的比率是共聚后将残存的单体用热水等除去后的质量%。例如可以通过共聚除 ϵ -己内酰胺以外的内酰胺、除氨基己酸以外的氨基酸、二羧酸与二胺的盐作为与 ϵ -己内酰胺的共聚成分而得到。作为聚酰胺6共聚物的聚合中与 ϵ -己内酰胺共聚的单体,例如可以举出十一烷内酰胺、月桂基内酰胺、氨基十一酸、氨基月桂酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、六亚甲基二胺、壬二胺、癸二胺、甲基戊二胺、间苯二甲胺、三甲基六亚甲基二胺等。

[0051] 作为上述聚酰胺6共聚物,例如可以举出聚酰胺6/66共聚物、聚酰胺6/12共聚物、聚酰胺6/6T共聚物、聚酰胺6/6I0共聚物、聚酰胺6/6I共聚物、聚酰胺6/9T共聚物、聚酰胺6/6I共聚物、聚酰胺6/11共聚物等。本发明中,优选使用聚酰胺6/66共聚物及聚酰胺6/12共聚物。

[0052] 聚酰胺6/66共聚物可以利用由 ϵ -己内酰胺和己二酸六亚甲基二铵盐来聚合的方法等获得。也可以使用Ultramid C3301(BASF公司制)、Nylon 5023B(宇部兴产株式会社制)等市售的产品。聚酰胺6/66共聚物的相对粘度优选为1.8~4.5,更优选为2.6~3.2。

[0053] 聚酰胺6/12共聚物可以利用由 ϵ -己内酰胺和 ω -月桂基内酰胺来聚合的方法等获得。也可以使用尼龙树脂7024B(宇部兴产株式会社制)等市售的产品。聚酰胺6/12共聚物的相对粘度优选为1.8~4.5,更优选为2.5~4.0。

[0054] 双轴拉伸聚酰胺膜的各层可以包含0.5~30质量%的聚酰胺MXD6(聚己二酰间苯二甲胺)。通过包含聚酰胺MXD6,能够使拉伸性良好,可以获得抑制膜的生产中的膜断裂的效果、减少膜厚不均的效果。本发明中,尤其优选在C层中包含聚酰胺MXD6。含量优选为0.5~10质量%,更优选为1~8质量%。

[0055] 双轴拉伸聚酰胺膜的各层可以包含0.5~30质量%的聚酰胺弹性体或聚烯烃弹性体。通过包含聚酰胺弹性体或聚烯烃弹性体,能够使耐针孔性良好。作为聚酰胺弹性体,可以举出包含尼龙12的硬段和聚1,4-丁二醇的软段的聚酰胺弹性体等。作为聚烯烃弹性体,可以举出以聚烯烃为硬段、以各种橡胶成分为软段的嵌段共聚物等。作为构成硬段的聚烯烃,例如可以举出乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯等。作为构成软段的橡胶成分,例如可以举出乙丙橡胶:EPR、三元乙丙橡胶:EPDM、聚丁二烯等。

[0056] [微粒]

[0057] 作为本发明中使用的微粒,可以从二氧化硅、高岭土、沸石等无机润滑剂、丙烯酸系、聚苯乙烯系等高分子系有机润滑剂等中适当选择使用。需要说明的是,从透明性和滑动性的方面出发,优选使用二氧化硅微粒。

[0058] 上述微粒的优选的平均粒径为0.5~5.0 μm ,更优选为1.0~3.0 μm 。若平均粒径小

于 $0.5\mu\text{m}$,则为了获得良好的滑动性要求大的添加量,若大于 $5.0\mu\text{m}$,则膜的表面粗糙度过大而使外观变差等,不能满足实用特性,因此不优选。

[0059] 上述微粒的细孔容积的范围优选为 $0.5\sim 2.0\text{ml/g}$,更优选为 $0.8\sim 1.6\text{ml/g}$ 。若细孔容积小于 0.5ml/g ,则容易产生空隙,膜的透明性变差,若细孔容积大于 2.0ml/g ,则不易产生微粒所致的表面的突起,膜的滑动性变差,因此不优选。

[0060] 上述微粒的含量为 $0.05\sim 1.0$ 质量%,优选为 $0.1\sim 0.8$ 质量%,更优选为 $0.3\sim 0.6$ 质量%。

[0061] [有机润滑剂]

[0062] 在双轴拉伸聚酰胺膜的B层及C层中,可以出于使滑动性良好的目的含有有机润滑剂。作为有机润滑剂,优选使用脂肪酸酰胺和/或脂肪酸双酰胺。作为脂肪酸酰胺和/或脂肪酸双酰胺,可以举出芥酸酰胺、硬脂酸酰胺、亚乙基双硬脂酸酰胺、亚乙基双山嵛酸酰胺、亚乙基双油酸酰胺等。

[0063] 本发明中,脂肪酸酰胺和/或脂肪酸双酰胺的含量如前所述,在B层中为 0 质量%,或优选为 0.10 质量%以下,更优选为 0.05 质量%以下。若脂肪酸酰胺和/或脂肪酸双酰胺的含量大于上述范围,则易粘接层侧的临界表面张力变低,印刷油墨的润湿性变差而成为印刷不均的原因,因此不优选。

[0064] C层中的有机润滑剂的含量优选为 $0.01\sim 0.40$ 质量%,更优选为 $0.05\sim 0.30$ 质量%。若脂肪酸酰胺和/或脂肪酸双酰胺的含量小于上述范围,则滑动性差,若大于上述范围,则有因随时间推移发生的向膜表面的渗出而在表面产生斑的情况,在品质上不优选。

[0065] [各种添加剂]

[0066] 在本发明的层压层叠体中使用的双轴拉伸聚酰胺膜的(A层、B层)和/或C层中,可以在不妨碍耐水层压强度等特性的范围内,含有热稳定剂、抗氧化剂、防静电剂、耐光剂、耐冲击改良剂、润滑剂、防粘连剂等各种添加剂。

[0067] [双轴拉伸聚酰胺膜]

[0068] 本发明的特征之一在于如下的方面,即,在A层的与密封膜层压的一侧的面,层叠包含聚酰胺6共聚物的B层,由此降低与密封膜层压的面的结晶化度,提高粘接性。

[0069] 在本发明的双轴拉伸聚酰胺膜中,优选B层侧的表面中的根据在 25°C 、 $50\%\text{R.H.}$ 下测定的水、甲酰胺、二碘甲烷、乙二醇及正十六烷的接触角求出的临界表面张力 γ_c 为 27.0mN/m 以上,更优选为 27.5mN/m 以上,最优选为 28.0mN/m 以上。

[0070] 在对膜等实施印刷加工的情况下,印刷油墨的稀释时使用的溶剂一般使用将甲苯、甲乙酮、异丙醇等适当混合而得的溶剂,这些稀释溶剂的表面张力在常温下为 $25\sim 27\text{mN/m}$ 左右。与此相对,若膜表面的临界表面张力小于油墨的表面张力,则油墨无法充分地浸润展开,印刷墨点的形状不稳定,有产生印刷不均的情况。

[0071] 以往,作为提高膜表面的润湿性的方法,一般已知有实施电晕处理、等离子体处理之类的表面处理的方法,然而实施这些处理会使表面增加亲水性,其结果是,在水浸入膜表面与密封之间时有层压强度显著地降低的问题。本发明人等发现,通过在B层中配合规定量的聚酰胺共聚物,能够获得如下的聚酰胺膜,即,即使不进行电晕处理,也具有足以使印刷油墨浸润展开的临界表面张力,并且在水浸入时也具有高的层压强度。

[0072] 此处所说的临界表面张力,是如下得到的数值,即,使用图像处理式·固液界面分

析系统(协和界面科学公司制Dropmaster500),在23℃、50%RH的气氛下,向试验样品表面滴加判明了表面张力的多种液体,将根据所得的接触角 θ 算出的 $\cos\theta$ (Y轴)和由液体的表面张力(X轴)得到的点绘制于X-Y坐标中,读取与这些点的利用最小二乘法得到的直线与 $\cos\theta=1$ 的交点对应的表面张力(X轴)。

[0073] 在本发明的双轴拉伸聚酰胺膜中,优选B层侧的表面中的根据在25℃、50%R.H.下测定的水、二碘甲烷及正十六烷的接触角求出的表面自由能的色散成分 γ_d 为27.0mJ/m²以上,且氢键成分 γ_h 为10.0mJ/m²以下。

[0074] 此处对表面自由能进行说明。表面自由能 γ_{total} 是作为3个不同成分的色散成分 γ_d 、极性成分 γ_p 、氢键成分 γ_h 的和(合计)。即,表面自由能 γ_{total} 是以 $\gamma_{total}=\gamma_d+\gamma_p+\gamma_h$ 表示的值。表面自由能 γ_{total} 以及各成分(色散成分 γ_d 、极性成分 γ_p 、氢键成分 γ_h)可以如下求出,即,使用接触角已知的多种液体作为探查液,利用接触角计测定各探查液的接触角,根据所得的接触角,依照北崎·畑法(参照北崎宁昭等、日本接着协会志、Vol.8, No.3,1972,pp.131-141)求出。

[0075] 若上文中求出的膜的表面自由能的色散成分 γ_d 小于27.0mJ/m²,则印刷油墨对于稀释溶剂的浸润展开性差,印刷墨点的形状不稳定,其结果是,有导致印刷不均的情况。另外,已知表面自由能的氢键成分 γ_h 因电晕处理、等离子体处理而随着膜表面的羰基、羟基的增加而增大。表面自由能的氢键成分 γ_h 为10.0mJ/m²以下显示出,实质上没有进行电晕处理等表面处理,由此,即使在水分浸入本发明的双轴拉伸聚酰胺膜与密封之间时,也能够确保充分的层压强度。

[0076] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的动摩擦系数优选为1.0以下。更优选为0.9以下,进一步优选为0.7以下。若膜的动摩擦系数小,则滑动性变好,容易进行膜的操作。若膜的动摩擦系数过小,则因过滑而难以进行操作,因此本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的动摩擦系数优选为0.15以上。

[0077] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的面取向度优选为0.019以上,更优选为0.020以上。若双轴拉伸聚酰胺膜的面取向度低于0.019,则膜的取向变得不充分,有机械强度降低的情况。

[0078] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的断裂强度在纵向及横向上优选为150MPa以上,更优选为170MPa以上,最优选为200MPa以上,若聚酰胺膜的断裂强度低于150MPa,则有产生在袋的落下时容易破裂等问题的情况。

[0079] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的冲击强度优选为0.9J/15 μ m以上。更优选的冲击强度为1.0J/15 μ m以上。

[0080] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的160℃、10分钟时的热收缩率在纵向(MD方向)及宽度方向(TD方向)均为0.6~3.0%的范围,优选为0.6~2.5%。在热收缩率大于3.0%的情况下,在层压、印刷等后续工序中进行加热的情况下有产生卷曲、收缩的情况。另外,有与密封膜的层压强度变弱的情况。虽然可以将热收缩率设为小于0.6%,然而有力学上变脆的情况。另外,生产率变差,因此不优选。

[0081] [双轴拉伸聚酰胺膜的制造方法]

[0082] 作为在A层层叠B层和C层的方法,优选使用供料头、多歧管等的共挤出法。在共挤出法以外,还可以选择干式层压法、挤出层压法等。在利用共挤出法进行层叠的情况下,A

层、B层及C层中使用的聚酰胺的相对粘度最好以使A层、B层及C层的熔融粘度的差变少的方式选择。

[0083] 用于获得本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的拉伸方法可以是逐次双轴拉伸法、同时双轴拉伸法的任一种。逐次双轴拉伸法的情况下可以提高制膜速度,因此在制造成本上有利,所以优选。也可以是基于单轴拉伸法的单轴拉伸膜,可以获得层压强度良好的单轴拉伸聚酰胺膜。但是,就耐冲击性、耐针孔性而言,还是双轴拉伸聚酰胺膜良好。作为装置可以使用通常的逐次双轴拉伸装置。作为制造的条件,优选挤出温度为 $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$,作为装置的流动方向的纵向(有时简称为MD)的拉伸温度为 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$,纵向的拉伸倍率为 $2\sim 5$ 倍,装置的宽度方向(有时简称为TD)拉伸温度为 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$,宽度方向拉伸倍率为 $3\sim 5$ 倍,热固定温度为 $200^{\circ}\text{C}\sim 230^{\circ}\text{C}$ 的范围。

[0084] 作为双轴拉伸聚酰胺膜的纵向(MD)的拉伸条件,优选拉伸3倍以上,更优选拉伸3.16倍以上,最优选拉伸3.2倍以上。若纵向的拉伸倍率小于3倍,则膜的取向度变小,无法获得充分的力学强度。上限优选为5倍以下,更优选为4倍以下,最优选为3.5倍以下。若纵向的拉伸倍率过高,则不仅制膜变得不稳定,而且所得的膜的取向过高,与密封膜的粘接性有可能降低。

[0085] 作为双轴拉伸聚酰胺膜的宽度方向(TD)的拉伸条件,优选为3.0倍以上,更优选为3.2倍以上,最优选为3.5倍以上。若宽度方向的拉伸倍率小于3.0倍,则不仅膜的厚度不均变差,而且无法获得充分的力学强度。上限优选为5倍以下,更优选为4.5倍以下,最优选为4.2倍以下。若宽度方向的拉伸倍率过高,则不仅制膜变得不稳定,而且所得的膜的取向过高,与密封膜的粘接性有可能降低。

[0086] 本发明的层叠聚酰胺膜的热固定温度高的情况下有可以获得更高的耐水层压强度的趋势,因此优选。在热固定温度低于 200°C 的情况下,有无法获得充分的耐水层压强度和热尺寸稳定性的情况。

[0087] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的合计厚度优选为 $5\sim 30\mu\text{m}$ 。在双轴拉伸聚酰胺膜的合计厚度大于 $30\mu\text{m}$ 的情况下,在强度上性能达到饱和。另外,与密封膜层压而制成包装袋时的柔软性变差。

[0088] A层:基材层的厚度优选为 $4.0\mu\text{m}$ 以上。更优选为 $4.5\mu\text{m}$ 以上。通过使A层的厚度为 $4.0\mu\text{m}$ 以上,可以制成适于印刷加工、制袋加工。A层的厚度的上限没有特别限定,优选为 $25\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $20\mu\text{m}$ 以下。A层的厚度优选相对于膜合计的厚度为60%以上,更优选为70%以上,特别优选为80%以上。B层:易粘接层的厚度优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上。通过将B层的厚度设为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,可以具备作为本发明的目的的耐水层压强度。B层的厚度的上限没有特别限定。但是,若B层的厚度大于 $5\mu\text{m}$,则耐水层压强度达到饱和,而膜整体的强度有可能降低,因此优选为 $5\mu\text{m}$ 以下。C层:易滑层的厚度优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上。通过将C层的厚度设为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,可以获得滑动性的改善效果。C层的厚度的上限没有特别限定。但是,若C层的厚度变大,则膜的透明性有变差的趋势,因而不优选。

[0089] [层压膜]

[0090] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的优选的用途为,加工为在双轴拉伸聚酰胺膜的B层(易粘接层)一侧层叠有密封膜等的层压膜。上述层压膜其后被加工为底封袋、侧封袋、三边封袋、枕形袋、自立袋、立体袋、方底袋等包装袋。作为密封膜,可以举出未拉伸线状低密度

聚乙烯(LLDPE)膜、未拉伸聚丙烯(CPP)膜、乙烯-乙烯醇共聚树脂(EVOH)膜等。

[0091] 本发明中,可以在双轴拉伸聚酰胺膜的B层(易粘接层)与密封膜之间设置印刷层。本发明由于B层的印刷适应性良好,印刷油墨的转印不均、墨点缺漏少,因此优选依照双轴拉伸聚酰胺膜/印刷层/密封膜的顺序构成。

[0092] 本发明的层压膜的层压强度优选在膜的纵向(MD)或宽度方向(TD)的任一方向上为4.0N/15mm以上。使用宽度15mm×长度200mm的样品测定层压强度。若层压强度为4.0N/15mm以上,则在使用层压膜制作包装袋的情况下,可以充分地获得密封部的强度,可以获得不易破裂的牢固的包装袋。

[0093] 本发明的层压膜的耐水层压强度(附水条件下的层压强度)优选在膜的纵向(MD)及宽度方向(TD)的任一方向上均为3.0N/15mm以上。若上述的层压强度为3.0N/15mm以上,则即使用于液体汤袋、含水物用袋等时,也可以充分地获得密封部的强度,可以获得难以破裂的包装袋。特别是在进行蒸煮等高温下的热水处理的包装袋中,也可以保持密封部的强度。

[0094] 实施例

[0095] 基于下面的测定法进行膜的评价。在没有特别记载的情况下,测定在23℃、相对湿度65%的环境的测定室中进行。

[0096] (1)膜的厚度

[0097] 将所得的膜沿纵向以100mm的长度重叠10片地切出,在温度23℃、相对湿度65%的环境下调理2小时以上。其后对将膜的宽度方向10等分的位置(对于宽度窄的膜,等分为以下的宽度,即,该宽度能够确保可以测定厚度的宽度)使用TESTER产业制厚度测定器测定厚度,用其平均值除以重叠的膜的片数,将所得的值设为膜的厚度。

[0098] A层:基材层的厚度基于A层、B层及C层的树脂的排出量的比算出。

[0099] (2)临界表面张力

[0100] 使用图像处理式·固液界面分析系统(协和界面科学公司制Dropmaster500),在23℃、相对湿度50%的气氛下,向双轴拉伸聚酰胺膜的B层侧的表面滴加判明了表面张力的4种液体(水、甲酰胺、二碘甲烷、乙二醇及正十六烷),测定出接触角。对5片试验样品进行测定,求出其平均值。将根据该接触角 θ 算出的 $\cos\theta$ (Y轴)和由试验用混合液的表面张力(X轴)得到的点(5个以上)绘制于X-Y坐标中,将与这些点的利用最小二乘法得到的直线与 $\cos\theta=1$ 的交点对应的表面张力(X轴)设为临界表面张力(mN/m)。

[0101] (3)表面自由能

[0102] 使用接触角计(协和界面科学株式会社制:全自动接触角计DM-701),在23℃、相对湿度50%的气氛下,在双轴拉伸聚酰胺膜的B层侧的表面,制成水(液滴量2.0 μ L)、二碘甲烷(液滴量2.0 μ L)、正十六烷(液滴量2.0 μ L)的液滴并测定出其接触角。接触角采用将各液向膜滴加后1秒后的接触角。对利用上述方法得到的水、二碘甲烷、正十六烷的接触角数据利用“北崎-畑”理论进行计算,求出膜的表面自由能的色散成分 γ_d 、极性成分 γ_p 、氢键成分 γ_h ,将各成分相加,将所得的值设为表面自由能 γ_{total} 。本计算使用协和界面科学株式会社制的多功能综合分析软件FAMAS进行。

[0103] (4)动摩擦系数

[0104] 依照JIS-C2151,利用下述条件评价膜的C层面之间的动摩擦系数。

[0105] • 测定气氛:23℃、相对湿度50%

[0106] • 试验片:宽度130mm、长度250mm

[0107] • 试验速度:150mm/分钟

[0108] (5)面取向度

[0109] 样品从膜的宽度方向的中央位置取得。对样品利用JIS K7142-1996A法以钠D线作为光源利用阿贝折射仪测定出膜纵向的折射率(n_x)、宽度方向的折射率(n_y),利用式(1)的计算式算出面取向度。

[0110] 面取向度(ΔP) = $(n_x+n_y)/2-n_z$ (1)

[0111] (6)断裂强度

[0112] 依照JIS K 7113。沿膜的纵向及宽度方向使用剃刀切出宽度10mm、长度100mm的试样而作为试样。在23℃、相对湿度65%气氛下放置12小时后,在23℃、35%RH的气氛下、夹具间距离100mm、拉伸速度200mm/分钟的条件下进行测定,使用5次的测定结果的平均值。使用岛津制作所公司制Autograph(注册商标)AG5000A作为测定装置。

[0113] (7)冲击强度

[0114] 使用东洋精机制作所株式会社制的膜冲击试验机,在温度23℃、相对湿度65%的环境下测定10次,以其平均值进行评价。冲击球面使用直径1/2英寸的球体。单位使用J。

[0115] (8)热收缩率

[0116] 从纵向(MD)及宽度方向(TD)切出宽度20mm×长度250mm的尺寸的膜各5个,作为试验片。在各试验片以试验片的中央部为中心附加间隔 $200\text{mm} \pm 2\text{mm}$ 的标线。以0.1mm的精度测定出加热前的试验片的标线的间隔。将试验片以无载荷的状态悬挂于热风干燥机(ESPEC公司制、PHH-202)内,在160℃、10分钟的加热条件下实施热处理。将试验片从恒温槽中取出并冷却到室温后,对与最先测定时相同的部分测定出长度及宽度。针对纵向及宽度方向以尺寸变化相对于初始值的百分率的形式计算出各试验片的尺寸变化率。各方向的尺寸变化率设为该方向上的测定值的平均。

[0117] (9)层压强度

[0118] 在双轴拉伸聚酰胺膜涂布聚酯系粘接剂(将Toyo-Morton株式会社制的TM-569(制品名)及CAT-10L(制品名)以质量比计为7.2/1混合而得的粘接剂(固体成分浓度23%)),使得干燥后的树脂固体成分为 $3.2\text{g}/\text{m}^2$ 后,干式层压线状低密度聚乙烯膜(L-LDPE膜:东洋纺株式会社制、LIX(注册商标)L4102)40 μm ,在40℃的环境下进行2天熟化,得到层压膜。

[0119] 然后,将上文中得到的层压膜切割为宽度15mm×长度200mm的条状,将层压膜的一端在双轴拉伸聚酰胺膜与线状低密度聚乙烯膜的界面处剥离,使用(株式会社岛津制作所制、Autograph(注册商标)AG-I),在温度23℃、相对湿度50%、拉伸速度200mm/分钟、剥离角度90°的条件下,测定3次上述条状层压膜的层压强度,以其平均值进行评价。

[0120] (10)耐水层压强度(附水条件下的层压强度)

[0121] 将与上述层压强度的说明中记载的方法同样地制作的层压膜切割为宽度15mm×长度200mm的条状,将层压膜的一端在双轴拉伸聚酰胺膜与线状低密度聚乙烯膜的界面处剥离,使用(株式会社岛津制作所制、Autograph(注册商标)AGS-J),在温度23℃、相对湿度50%、拉伸速度200mm/分钟、剥离角度90°的条件下,一边用玻璃吸管向上述条状层压膜的剥离界面滴落水一边测定3次层压强度,以其平均值进行评价。

[0122] (11)印刷性

[0123] 对实施例及比较例中得到的膜使用网穴间距100 μm 、灰度等级30%的凹版印刷版,进行凹版印刷。油墨采用的是使用东洋油墨公司制“Rioalpha S R39蓝”和专用No.2溶剂、调节为以蔡恩杯#3测量为17秒的粘度的油墨。然后,从所印刷的膜中切出15mm \times 30mm的大小10点,计数出未承载油墨的印刷缺漏的部位。将10点的印刷缺漏部位数的平均小于10个部位的情况评价为“A”,将10个部位以上且20个部位以下的情况评价为“B”,将21个部位以上的情况评价为“C”。

[0124] (12)原料聚酰胺的相对粘度

[0125] 将0.25g的聚酰胺在25ml的容量瓶中用96%硫酸溶解,使之达到1.0g/dl的浓度,对所得的聚酰胺溶液在20 $^{\circ}\text{C}$ 测定出相对粘度。

[0126] (13)原料聚酰胺的熔点

[0127] 依照JIS K7121使用Seiko Instruments公司制SSC5200型差示扫描量热仪在氮气气氛中在试样重量:10mg、升温开始温度:30 $^{\circ}\text{C}$ 、升温速度:20 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的条件下进行测定,以吸热峰温度(Tmp)作为熔点求出。

[0128] [实施例1]

[0129] 使用以下的树脂组合物作为双轴拉伸聚酰胺膜的原料树脂。需要说明的是,所使用的原料树脂在以使水分率为0.1质量%的方式进行干燥后使用。

[0130] (a)树脂组合物A

[0131] 聚酰胺6(相对粘度2.8、熔点220 $^{\circ}\text{C}$)70质量份

[0132] 聚酰胺6/66共聚物(聚酰胺66的比率为25质量%、相对粘度2.8、熔点198 $^{\circ}\text{C}$)30质量份

[0133] (b)树脂组合物B

[0134] 聚酰胺6(相对粘度2.8、熔点220 $^{\circ}\text{C}$)15质量份

[0135] 聚酰胺6/66共聚物(聚酰胺66的比率为25质量%、相对粘度2.8、熔点198 $^{\circ}\text{C}$)85质量份

[0136] 二氧化硅微粒(细孔容积1.6ml/g、平均粒径3.9 μm)0.54质量份

[0137] (c)树脂组合物C

[0138] 聚酰胺6(相对粘度2.8、熔点220 $^{\circ}\text{C}$)95质量份

[0139] 聚酰胺MXD6(相对粘度2.65、熔点237 $^{\circ}\text{C}$)5质量份

[0140] 二氧化硅微粒(细孔容积1.6ml/g、平均粒径3.9 μm)0.54质量份亚乙基双硬脂酸酰胺0.15质量份

[0141] 使用由A层用的口径60mm挤出机1台、B层及C层用的口径25mm的挤出机2台和380mm宽的共挤出T形模头构成的装置,将作为A层用的树脂组合物A、作为B层用的树脂组合物B、作为C层用的树脂组合物C分别熔融挤出,利用供料头以B层(易粘接层)/A层(基材层)/C层(易滑层)的构成进行层叠后从T形模头中以片状挤出,密合于调温为20 $^{\circ}\text{C}$ 的冷却辊而得到200 μm 的层叠未拉伸片。

[0142] 将所得的层叠未拉伸片导入辊式拉伸机,利用辊的圆周速度差,在70 $^{\circ}\text{C}$ 沿纵向拉伸1.7倍后,在70 $^{\circ}\text{C}$ 再拉伸1.91倍(MD拉伸倍率3.25倍)。接下来,将该单轴拉伸膜连续地导入拉幅机式拉伸机,在110 $^{\circ}\text{C}$ 进行预热后,沿宽度方向在130 $^{\circ}\text{C}$ 拉伸3.9倍,在210 $^{\circ}\text{C}$ 进行热固

定处理后,在210℃进行5%松弛处理,得到依照B层/A层/C层的顺序层叠的3种3层的层叠双轴拉伸聚酰胺膜。需要说明的是,关于双轴拉伸聚酰胺膜的厚度,以使合计厚度为15 μm 、A层的厚度为12 μm 、正面和背面的B层及C层的厚度分别为1.5 μm 的方式,调整供料头的构成和挤出机的排出量。

[0143] [实施例2~5]

[0144] 在前述是实施例1的制膜方法中,将各层的树脂组成的比率变更为表1所示的条件,利用与实施例1同样的方法制作出双轴拉伸聚酰胺膜。

[0145] [实施例6]

[0146] 向树脂组合物B中加入亚乙基双硬脂酸酰胺0.10质量份,在与实施例1同样的条件下制作出双轴拉伸聚酰胺膜。

[0147] [实施例7、8]

[0148] 代替聚酰胺6/66共聚物而使用聚酰胺6/12共聚物(宇部兴产株式会社制7024B:相对粘度2.6、熔点201℃),使用表1所示的树脂组合物,利用与实施例1同样的方法制作出双轴拉伸聚酰胺膜。

[0149] [表1]

			实施例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	
A层组成	聚酰胺6	质量份	70	90	50	70	70	70	70	70	
	聚酰胺6/66	质量份	30	10	50	30	30	30	-	-	
	聚酰胺6/12	质量份	-	-	-	-	-	-	30	30	
B层组成	聚酰胺6	质量份	15	15	15	30	5	15	30	5	
	聚酰胺6/66	质量份	85	85	85	70	95	85	-	-	
	聚酰胺6/12	质量份	-	-	-	-	-	-	70	95	
	微粒	质量份	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	
	脂肪酸酰胺	质量份	-	-	-	-	-	0.10	-	-	
C层组成	聚酰胺6	质量份	95	95	95	95	95	95	95	95	
	聚酰胺MXD6	质量份	5	5	5	5	5	5	5	5	
	微粒	质量份	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	
	脂肪酸酰胺	质量份	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
涂覆层		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
层叠构成		-	B/A/C	B/A/C	B/A/C	B/A/C	B/A/C	B/A/C	B/A/C	B/A/C	
电晕处理		kW	-	-	-	-	-	-	-	-	
临界表面张力		mN/m	28.2	28.1	28.3	28.3	28.3	27.1	28.3	28.3	
表面自由能	total	γ_{total}	mJ/m ²	70.4	70.3	70.1	69.8	70	60.3	70.2	70
	分散成分	γ_d	mJ/m ²	27.4	27.3	27.4	27.5	27.4	27.2	27.3	27.4
	极性成分	γ_p	mJ/m ²	33.6	33.5	33.4	33.1	33.3	27.6	33.5	33.3
	氢键成分	γ_h	mJ/m ²	9.4	9.5	9.3	9.2	9.3	5.5	9.4	9.3
动摩擦系数		-	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	
面取向度		-	0.022	0.024	0.020	0.021	0.019	0.022	0.021	0.021	
断裂强度	MD方向	MPa	200	230	170	195	190	201	195	189	
	TD方向	MPa	230	250	210	225	212	231	225	210	
冲击强度		J/15 μ m	1.20	1.25	1.10	1.21	1.15	1.19	1.21	1.13	
热收缩率	MD方向	%	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	TD方向	%	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	
层压强度	常态	MD方向	N/15mm	8.8	8.0	9.0	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
		TD方向	N/15mm	3.8	3.5	4.0	3.7	3.7	3.6	3.7	3.7
	附水	MD方向	N/15mm	5.2	5.5	5.5	3.2	5.3	5.1	3.1	5.2
		TD方向	N/15mm	3.7	3.9	3.9	3.1	3.9	3.7	3.1	3.8
印刷性		-	A	A	A	A	A	A	A	A	

[0150] 如表1所示,实施例1~实施例8中制作出的双轴拉伸聚酰胺膜及层压膜可以获得充分的层压强度,具有良好的印刷性。

[0152] [比较例1~3]

[0153] 在前述的实施例1的制膜方法中,将各层的树脂组成变更为表2所示的条件,利用与实施例1同样的方法制作出双轴拉伸聚酰胺膜。

[0154] [比较例4]

[0155] 除了不使用树脂组合物C而是使用树脂组合物B作为C层用的原料树脂、并将纵向的拉伸倍率变更为3.15倍以外,利用与实施例1同样的方法制作出双轴拉伸聚酰胺膜。

[0156] [比较例5]

[0157] 向树脂组合物B中加入亚乙基双硬脂酸酰胺0.15质量份,在与实施例1同样的条件下制作出双轴拉伸聚酰胺膜。

[0158] [比较例6、7]

[0159] 在实施例1中,对进行拉伸及热固定、松弛处理后的膜,对B侧的表面进行电晕放电处理。将比较例6的电晕放电输出功率设为0.1kW,将比较例7的电晕放电输出功率设为0.3kW。

[0160] [比较例8]

[0161] 使用以下的树脂组合物作为原料树脂。需要说明的是,所使用的原料树脂以使水分率为0.1质量%的方式进行干燥后使用。

[0162] (d) 树脂组合物D

[0163] 聚酰胺6(相对粘度2.8、熔点220℃)100质量份

[0164] (e) 树脂组合物E

[0165] 聚酰胺6(相对粘度2.8、熔点220℃)100质量份

[0166] 二氧化硅微粒(细孔容积1.6ml/g、平均粒径3.9 μ m)0.54质量份

[0167] 使用由A层用的口径60mm挤出机1台、B层用的口径25mm的挤出机1台和380mm宽的共挤出T形模头构成的装置,将作为A层用的树脂组合物D、作为B层用的树脂组合物E分别熔融挤出,利用供料头以B层/A层/B层的构成进行层叠后从T形模头中以片状挤出,密合于调温为20℃的冷却辊而得到200 μ m的层叠未拉伸片。

[0168] 将所得的层叠未拉伸片导入辊式拉伸机,利用辊的圆周速度差,在70℃沿纵向拉伸1.7倍后,在70℃再拉伸1.85倍(MD拉伸倍率3.15倍)。接下来,将该单轴拉伸膜连续地导入拉幅机式拉伸机,在110℃进行预热后,沿宽度方向在130℃拉伸3.9倍,在210℃进行热固定处理后,在210℃进行5%松弛处理,得到依照B层/A层/B层的顺序层叠的2种3层的层叠双轴拉伸聚酰胺膜。需要说明的是,关于双轴拉伸聚酰胺膜的厚度,以使合计厚度为15 μ m、A层的厚度为12 μ m、正面和背面的B层的厚度分别为1.5 μ m的方式,调整供料头的构成和挤出机的排出量。

[0169] [比较例9]

[0170] 向树脂组合物E中加入亚乙基双硬脂酸酰胺0.15质量份,在与比较例8同样的条件下制作出双轴拉伸聚酰胺膜。

[0171] [比较例10]

[0172] 在比较例9的制膜工序中,在使用辊式拉伸机沿纵向进行拉伸后,在所得的单轴拉伸膜的一面,利用喷注式刮棒涂布法涂布涂布液1。接下来,将该单轴拉伸膜连续地导入拉幅机式拉伸机,在110℃进行预热后,沿宽度方向在130℃拉伸3.9倍,在210℃进行热固定处理后,在210℃进行5%松弛处理,得到依照B层/A层/B层的顺序层叠的2种3层的层叠双轴拉伸聚酰胺膜。

[0173] (涂布液1的制造方法)

[0174] 向具备搅拌机、温度计及部分回流式冷却器的不锈钢制高压釜中,加入对苯二甲酸二甲基酯345重量份、1,4-丁二醇211重量份、乙二醇270重量份及钛酸四正丁酯0.5重量份,从160℃到220℃用4小时进行酯交换反应。然后,加入富马酸14重量份及癸二酸160重量份,用1小时从200℃升温到220℃并进行酯化反应。然后升温到255℃,将反应体系慢慢地减压后,在0.22mmHg的减压下反应1小时30分钟,得到疏水性聚酯树脂。所得的聚酯为淡黄色透明。

[0175] 向具备搅拌机、温度计、回流装置和定量滴加装置的反应器中加入上述疏水性聚酯树脂5重量份、甲乙酮56重量份及异丙醇19重量份,在65℃进行加热、搅拌,将树脂溶解。在树脂完全溶解后,向聚酯溶液中添加马来酸酐15重量份。然后,将苯乙烯10重量份及偶氮双(二甲基戊腈)1.5重量份溶解于12重量份的甲乙酮中,将所得的溶液以0.1ml/min滴加到聚酯溶液中,再继续搅拌2小时。从反应溶液中进行分析用的取样后,添加甲醇5重量份。然后,将水300重量份和三乙胺15重量份加入反应溶液中,搅拌1小时。其后,将反应器内温提高到100℃,利用蒸馏除去甲乙酮、异丙醇、过量的氨,得到水分散接枝共聚物。该水分散接枝共聚物为淡黄色透明。将该水分散接枝共聚物以水:异丙醇=9:1(重量比)稀释,使得固体成分浓度为10%,制备出涂布液1。

[0176] [表2]

[0177]

			比较例										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
A层组成	聚酰胺6	质量份	95	40	70	70	70	70	70	70	100	100	100
	聚酰胺6/66	质量份	5	60	30	30	30	30	30	30	0	0	0
	聚酰胺6/12	质量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B层组成	聚酰胺6	质量份	15	15	50	15	15	15	15	15	100	100	100
	聚酰胺6/66	质量份	85	85	50	85	85	85	85	85	-	-	-
	聚酰胺6/12	质量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	微粒	质量份	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
	脂肪酸酰胺	质量份	-	-	-	-	0.15	-	-	-	0.15	0.15	
C层组成	聚酰胺6	质量份	95	95	95	-	95	95	95	-	-	-	
	聚酰胺MXD6	质量份	5	5	5	-	5	5	5	-	-	-	
	微粒	质量份	0.54	0.54	0.54	-	0.54	0.54	0.54	-	-	-	
	脂肪酸酰胺	质量份	0.15	0.15	0.15	-	0.15	0.15	0.15	-	-	-	
涂覆层		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	有
层叠构成		-	B/A/C	B/A/C	B/A/C	B/A/B	B/A/C	B/A/C	B/A/C	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B
电晕处理		kW	-	-	-	-	-	0.1	0.3	-	0.3	0.3	
临界表面张力		mN/m	28.1	28.2	28.2	28.2	26.1	30.7	30.5	28.3	29.3	26.9	
表面自由能	total	γ_{total}	mJ/m^2	70.1	70.2	69.9	70.4	47.9	77.5	80.6	69.7	80.3	73.3
	分散成分	γ_d	mJ/m^2	27.3	27.5	27.2	27.4	27.2	27.3	27.4	27.1	27.3	26.8
	极性成分	γ_p	mJ/m^2	33.4	33.2	33.1	33.6	19	30.7	31.9	33.1	31.9	35.8
	氢键成分	γ_h	mJ/m^2	9.4	9.5	9.6	9.4	1.7	19.5	21.3	9.5	21.1	10.7
动摩擦系数		-	0.66	0.66	0.66	1.20	0.65	0.72	0.75	0.66	0.66	0.65	
面取向度		-	0.022	0.018	0.023	0.019	0.021	0.022	0.021	0.006	0.006	0.006	
断裂强度	MD方向	MPa	210	140	205	168	200	199	201	250	250	250	
	TD方向	MPa	235	200	235	209	231	229	231	260	260	260	
冲击强度		J/15 μ m	1.22	0.85	1.22	1.00	1.19	1.19	1.20	1.10	1.10	1.10	
热收缩率	MD方向	%	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	
	TD方向	%	1.4	1.4	1.4	1.4	1.3	1.3	1.2	1.4	1.4	1.4	
层压强度	常态	MD方向	N/15mm	3.5	8.9	7.2	8.8	8.4	7.5	7.4	7.0	7.0	8.6
		TD方向	N/15mm	3.5	4.2	3.0	3.8	3.7	5.5	5.3	3.2	3.2	8.2
	附水	MD方向	N/15mm	3.5	3.5	1.8	5.2	5.0	1.5	1.1	2.8	1.0	3.1
		TD方向	N/15mm	3.5	3.5	1.5	3.7	3.4	1.5	1.0	2.6	1.0	2.7
印刷性		-	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B	

[0178] 比较例1中,由于A层中的聚酰胺6/66的含量少,与B层的浓度差大,因此层间的粘接强度弱,所以层压强度降低。比较例2中,由于A层中的聚酰胺6/66的含量多,因此不易形成拉伸所致的取向,力学强度降低。比较例3中,由于B层中的聚酰胺6/66含量少,因此密封与聚酰胺膜间的粘接性弱,层压强度降低。比较例4中,由于没有层叠C层,因此滑动性不充

分,另外,由于全层中的聚酰胺6/66比率变多,因此不易形成取向,力学强度降低。比较例5中,由于B层中含有的脂肪酸酰胺多,因此成为临界表面张力降低,印刷性变差的结果。比较例6及比较例7中,因进行电晕处理而使表面自由能的氢键成分增加,其结果是,附水层压强度降低。比较例8中,不含有聚酰胺6/66,成为耐水层压强度差的结果。比较例9中,利用电晕处理能够提高润湿性,提高印刷性,然而表面自由能的氢键成分增加,其结果是,耐水层压强度降低。比较例10中,能够利用涂覆来提高粘接性,然而成为印刷性差的结果。