



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I856210 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：109140545

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 19 日

(51)Int. Cl. : C08G69/26 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2019/11/27 日本

2019-214339

(71)申請人：日商尤尼吉可股份有限公司(日本) UNITIKA LTD. (JP)

日本

(72)發明人：多木俊雄 TAKI, TOSHIO (JP)；丸尾剛史 MARUO, TAKESHI (JP)；中井誠 NAKAI, MAKOTO (JP)；八木優介 YAGI, YUSUKE (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201237066A1

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

柔軟性聚醯胺膜

(57)摘要

本發明提供一種柔軟性聚醯胺膜，其係由聚醯胺成形而成的膜，該聚醯胺係包含由碳數 18 以上之脂肪族二羧酸(A1)所構成之單元及/或由碳數 18 以上之脂肪族二胺(B1)所構成之單元，聚醯胺中，由(A1)所構成之單元的含量與由(B1)所構成之單元的含量之總和為 10 至 92 質量%，膜之熔點為 240°C 以上。

A flexible polyamide film of the present invention is a film formed by molding a polyamide containing a unit composed of an aliphatic dicarboxylic acid (A1) having 18 or more carbon atoms and/or a unit composed of an aliphatic diamine (B1) having 18 or more carbon atoms, wherein the total content of the unit consisting of (A1) and the content of the unit consisting of (B1) in the polyamide is 10 to 92% by mass, and the melting point of the film is 240°C or higher.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 柔軟性聚醯胺膜

【英文發明名稱】 FLEXIBLE POLYAMIDE FILM

【中文】

本發明提供一種柔軟性聚醯胺膜，其係由聚醯胺成形而成的膜，該聚醯胺係包含由碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)所構成之單元及/或由碳數18以上之脂肪族二胺(B1)所構成之單元，聚醯胺中，由(A1)所構成之單元的含量與由(B1)所構成之單元的含量之總和為10至92質量%，膜之熔點為240°C以上。

【英文】

A flexible polyamide film of the present invention is a film formed by molding a polyamide containing a unit composed of an aliphatic dicarboxylic acid (A1) having 18 or more carbon atoms and/or a unit composed of an aliphatic diamine (B1) having 18 or more carbon atoms, wherein the total content of the unit consisting of (A1) and the content of the unit consisting of (B1) in the polyamide is 10 to 92% by mass, and the melting point of the film is 240°C or higher.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 本案無圖式

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 柔軟性聚醯胺膜

【英文發明名稱】 FLEXIBLE POLYAMIDE FILM

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種兼具耐熱性與柔軟性之聚醯胺膜。

【先前技術】

【0002】 由於聚醯胺膜之耐熱性及機械特性優異，因此檢討在電氣/電子領域等中的發展，近年來，亦檢討將其應用於撓性及可折疊之裝置中(例如：專利文獻1、2)。然而，具有耐熱性之歷來的聚醯胺膜並未具有足以應用在該等裝置中的柔軟性。

【0003】 作為提高聚醯胺之柔軟性的方法，有就柔軟性高的形態而言被視為較佳者之兼具有硬鏈段與軟鏈段並使各鏈段形成相分離構造的方法。以往，具有硬鏈段與軟鏈段之聚醯胺大多為硬鏈段係以聚醯胺6、聚醯胺11、聚醯胺12等結晶性聚醯胺所構成，軟鏈段係以由聚醚而構成之嵌段共聚物等所構成者，硬鏈段與軟鏈段之鏈結大多為酯鍵。

【0004】 然而，相較於具有硬鏈段與軟鏈段之聚酯，由上述構造所構成的聚醯胺之熔點較低，存在耐熱性低之問題。

【0005】 高熔點之聚醯胺的製造需要在高溫中的聚合。然而，聚合溫度高時，軟鏈段會因縮合反應所產生之水分、原料單體中所含的胺基或聚醯胺經水解

所產生的胺基而分解並縮短鏈段長度，其結果，所得聚醯胺之分子量降低而有性能不足之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本專利6061814號公報

[專利文獻2]日本特開2000-186141號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 本發明係欲解決上述問題點者，其目的係提供一種聚醯胺膜，係在不包含在聚合中容易分解之聚醚成分或聚酯成分的狀況下，形成有就柔軟性高的形態而言被視為較佳者之軟鏈段與硬鏈段之相分離構造，不但柔軟性優異且熔點高。

[用以解決課題之手段]

【0008】 本發明者等為了解決如此課題而努力研究的結果，發現包含由碳數18以上之脂肪族二羧酸所構成之單元及/或由碳數18以上之脂肪族二胺所構成之單元共10至92質量%的聚醯胺之膜可達成上述目的，遂而達成本發明。

【0009】 本發明之柔軟性聚醯胺膜，係由聚醯胺成形而成的膜，該聚醯胺係包含由碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)所構成之單元及/或由碳數18以上之脂肪族二胺(B1)所構成之單元，聚醯胺中，由碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)所構

成之單元的含量與由碳數18以上之脂肪族二胺(B1)所構成之單元的含量之總和為10至92質量%，膜之熔點為240℃以上。

依據本發明之柔軟性聚醯胺膜，碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)係以二聚酸為佳。

依據本發明之柔軟性聚醯胺膜，碳數18以上之脂肪族二胺(B1)係以二聚二胺(dimer diamine)為佳。

依據本發明之柔軟性聚醯胺膜，聚醯胺係以包含由碳數12以下之二羧酸(A2)所構成的單元為佳。

依據本發明之柔軟性聚醯胺膜，聚醯胺係以包含由碳數12以下之二胺(B2)所構成的單元為佳。

依據本發明之柔軟性聚醯胺膜，碳數12以下之二羧酸(A2)係以對苯二甲酸為佳。

依據本發明之柔軟性聚醯胺膜，碳數12以下之二胺(B2)係以1,10-癸二胺為佳。

依據本發明之柔軟性聚醯胺膜，聚醯胺係以不包含由聚醚或聚酯所構成的鏈段為佳。

[發明效果]

【0010】 依據本發明，藉由使用不含在聚合中容易分解之聚醚成分或聚酯成分，但包含特定量之由碳數18以上之脂肪族二羧酸所構成之單元及/或由碳數18以上之脂肪族二胺所構成之單元的聚醯胺，即可提供柔軟性優異且高熔點的聚醯胺膜。

【實施方式】

【0011】 本發明之柔軟性聚醯胺膜係由聚醯胺成形而成的膜，該聚醯胺係包含由碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)所構成之單元及/或由碳數18以上之脂肪族二胺(B1)所構成之單元者。

【0012】 <聚醯胺>

構成本發明之柔軟性聚醯胺膜的聚醯胺，其必須包含由碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)所構成之單元及/或由碳數18以上之脂肪族二胺(B1)所構成之單元。構成本發明之膜的聚醯胺中，上述由(A1)所構成之單元及/或由(B1)所構成之單元會形成軟鏈段。

【0013】 本發明中，聚醯胺中之由(A1)所構成之單元的含量與由(B1)所構成之單元的含量的總和須為10至92質量%，以15至80質量%為佳，以30至80質量%更佳，從柔軟性與耐熱性平衡之觀點上，以40至75質量%又更佳。聚醯胺在上述含量的總和未達10質量%時，柔軟性降低，另一方面，上述含量的總和超出92質量%時，所得之膜會有耐熱性降低、或者在延伸時或熱固時斷裂的情形。

【0014】 本發明中，從柔軟性及伸展性之觀點上，聚醯胺係以同時含有由碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)所構成之單元與由碳數18以上之脂肪族二胺(B1)所構成之單元者為佳，質量比(由(A1)所構成之單元/由(B1)所構成之單元)係以90/10至10/90者為佳，以70/30至10/90者更佳，以50/50至10/90者又更佳。

而且，從柔軟性及耐熱性之觀點上，相較於單獨含有由碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)所構成之單元，以單獨含有由碳數18以上之脂肪族二胺(B1)所構成之單元者為佳。

【0015】 碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)係以除了羧基以外，全由烴所構成者為佳，可列舉例如：十六烷二羧酸(碳數18)、十八烷二羧酸(碳數20)、二聚酸(碳數36)。

其中，從可得到柔軟性高的聚醯胺之觀點上，(A1)係以碳數20以上者更佳，以二聚酸又更佳。二聚酸可為具有不飽和鍵者，惟從不易著色之觀點上，以進行氫化使所有的碳-碳鍵為飽和鍵者為佳。

【0016】 碳數18以上之脂肪族二胺(B1)係以除了胺基以外，全由烴所構成者為佳，可列舉例如：十八烷二胺(碳數18)、二十烷二胺(碳數20)、二聚二胺(碳數36)。

其中，從即使含量低亦可得到柔軟性高的聚醯胺之觀點上，(B1)係以二聚二胺為佳。二聚二胺係可藉由使二聚酸與氨反應後，使其脫水、腈化並還原而製造。二聚二胺可為具有不飽和鍵者，惟從不易著色之觀點上，以進行氫化使全部鍵結為飽和鍵者為佳。

【0017】 本發明中，聚醯胺之由碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)所構成之單元與由碳數18以上之脂肪族二胺(B1)所構成之單元以外的單元，主要是形成硬鏈段。

構成硬鏈段之單元並無特別限定，惟以由碳數12以下之二羧酸(A2)所構成之單元、由碳數12以下之二胺(B2)所構成之單元為佳。

碳數12以下之二羧酸(A2)係可列舉例如：癸二酸(碳數10)、壬二酸(碳數9)、己二酸(碳數6)、對苯二甲酸(碳數8)、間苯二甲酸(碳數8)、鄰苯二甲酸(碳數8)。其中，從提高柔軟性之觀點上，係以包含碳數8以上之二羧酸者為佳。

而且，碳數12以下之二胺(B2)係可列舉例如：十二烷二胺(碳數12)、十一烷二胺(碳數11)、癸二胺(碳數10)、壬二胺(碳數9)、辛二胺(碳數8)、己二胺(碳數6)、丁二胺(碳數4)。其中，從提高柔軟性之觀點上，係以包含碳數5以上之二胺者為佳，以包含碳數8以上之二胺者更佳。

【0018】本發明中，硬鏈段係以由構成高結晶性聚醯胺之單元所構成者為佳。高結晶性聚醯胺係以由芳香族二羧酸與脂肪族二胺所構成之半結晶性聚醯胺為佳，可列舉例如：聚醯胺4T、聚醯胺9T、聚醯胺10T、聚醯胺12T，其中，從耐熱性與結晶性之平衡良好之觀點上，以聚醯胺10T為佳。因此，構成硬鏈段的(A2)係以對苯二甲酸為佳，(B2)係以丁二胺、壬二胺、癸二胺、十二烷二胺為佳，以1,10-癸二胺更佳。

由於構成硬鏈段之單元係構成高結晶性之聚醯胺的單元，因此，所得聚醯胺會提高耐熱性，促進硬鏈段與軟鏈段之相分離構造的形成，並提高柔軟性。

包含由碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)所構成之單元及/或由碳數18以上之脂肪族二胺(B1)所構成之單元的軟鏈段，相較於由聚醚或聚酯所構成之軟鏈段，會有鏈段長度變短之傾向。軟鏈段在鏈段長度變短時，會有難以形成與硬鏈段之相分離構造之情形。然而，藉由將構成硬鏈段之單元設為構成高結晶性聚醯胺之單元，即使軟鏈段長度較短，亦可形成相分離構造。

【0019】本發明中，聚醯胺係以不含由聚合時容易分解之聚醚或聚酯所構成的鏈段者為佳。聚醚係可列舉例如：聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、聚氧四亞甲二醇、聚氧伸乙/聚氧伸丙二醇，聚酯係可列舉例如：聚己二酸乙二酯、聚己二酸四亞甲酯、聚癸二酸乙二酯。含有由聚醚或聚酯所構成的鏈段之聚醯胺會在聚合溫度高分解。

【0020】 本發明中，聚醯胺可為了調整聚合度、抑制製品的分解或抑制著色等而含有封端劑。封端劑方面係可列舉例如：乙酸、月桂酸、苯甲酸、硬脂酸等單羧酸；辛胺、環己胺、苯胺、硬脂胺等單胺。封端劑係可單獨使用或併用。封端劑之含量並無特別限定，惟一般係相對於二羧酸與二胺之總莫耳量為0至10莫耳%。

【0021】 <聚醯胺膜>

本發明之柔軟性聚醯胺膜係將上述聚醯胺成形而成者。

【0022】 本發明之柔軟性聚醯胺膜係耐熱性優異者，成為耐熱性之指標的熔點必須為240℃以上，以250℃以上為佳，以270℃以上更佳，以300℃以上又更佳。

【0023】 而且，本發明之柔軟性聚醯胺膜係柔軟性優異者，成為柔軟性之指標的彈性模數係以2500MPa以下為佳，以2000MPa以下更佳，以1500MPa以下又更佳。

【0024】 而且，本發明之柔軟性聚醯胺膜之吸水性低，因吸水而引起的尺寸變化及機械物性變化小，吸水率以2.5%以下為佳，以2.0%以下更佳，以1.5%以下又更佳，以1.0%以下再更佳。

【0025】 而且，本發明之柔軟性聚醯胺膜係介電損耗正切及介電常數低，而介電特性優異，更具有優異的絕緣特性。

【0026】 <聚醯胺之製造>

本發明中，聚醯胺之製造方法並無特別限定，可藉由一般的聚醯胺之聚合方法製造，可列舉例如：使用具備攪拌機之壓力容器或連續聚合設備，在加熱原料單體之同時從系統中去除縮合水而聚合之方法。

【0027】聚醯胺之製造中，可因應所需而使用觸媒。觸媒係可列舉例如：磷酸、亞磷酸、次磷酸或此等之鹽。觸媒含量並無特別限定，一般係相對於二羧酸與二胺之總莫耳量為2莫耳%以下。

而且，聚醯胺之製造中，可因應所需而添加有機溶媒或水。

【0028】聚醯胺之製造中，聚合可在密閉系統內進行，亦可在常壓下進行。在密閉系統內進行時，由於單體的揮發或縮合水的產生等而會有壓力上升的情形，故以適當地控制壓力者為佳。另一方面，所使用之單體的沸點高，即使在未加壓的情況下單體亦不會流到系統外時，則可在常壓下聚合。例如：當原料單體為二聚酸、二聚二胺、對苯二甲酸、癸二胺之組合時，可在常壓下聚合。

【0029】聚醯胺之製造中，為了防止氧化劣化，以在氮氣環境下或真空下進行聚合為佳。

【0030】聚合溫度並無特別限定，一般為150至300℃。為了抑制所得聚醯胺之分解及劣化反應，以在不超出300℃之溫度下進行為佳，以在聚醯胺之熔點以下的溫度下進行為佳。在聚醯胺之熔點以下的溫度下聚合時，硬鏈段成分保持析出，而軟鏈段成分處於熔融狀態，因此反應物整體為流動性。因此，可用現有的聚醯胺之熔融聚合的設備與製程進行聚合。另外，此時，硬鏈段之聚合係以固相聚合的形式進行。在熔點以下之溫度下聚合的方法係，在聚合溫度高而容易分解的280℃以上之高熔點的聚醯胺之聚合中特別有效。

【0031】經聚合之聚醯胺可擠出成股(strand)狀以形成顆粒，亦可熱切或水中切割以形成顆粒。

【0032】聚醯胺之製造方法中，為了增加分子量而可進一步進行固相聚合。固相聚合係當聚合時的黏度高而操作變得困難時等，特別有效。固相聚合係

以藉由在非活性氣體流動下或減壓下，在未達樹脂的熔點之溫度下加熱30分鐘以上來進行者為佳，以藉由加熱1小時以上來進行者更佳。

【0033】 <聚醯胺膜之製造>

本發明之柔軟性聚醯胺膜係可藉由將聚醯胺在240至340℃下熔融3至15分鐘後，通過T型模擠出成片狀，使擠出物密接於溫度已控制在-10至80℃之滾筒(drum)上並將其冷卻而製造。本發明之聚醯胺膜雖可將所得之未延伸膜在未延伸狀態下使用，但一般大多係在延伸後使用。延伸係以單軸方向或雙軸方向之延伸為佳，以雙軸延伸更佳。較佳係膜中之聚醯胺經由延伸而定向結晶化。延伸方法係可列舉如：同時延伸法及循序延伸法。

【0034】 同時雙軸延伸法之一例係可列舉如：將未延伸膜同時雙軸延伸，接著施行熱固處理之方法。延伸係以在30至150℃下，寬度方向(以下有時簡稱為「TD」)及長度方向(以下有時簡稱為「MD」)均以1.5至5倍之倍率進行者為佳。熱固處理係以TD鬆弛率設為數%的情況下在150至300℃下進行幾秒鐘者為佳。同時雙軸延伸之前，可對膜施行約1至1.2倍左右的預備縱向延伸。

【0035】 循序雙軸延伸法之一例係可列舉如：對未延伸膜進行輥加熱、紅外線加熱等加熱處理，然後在縱向延伸，然後連續施行橫向延伸、熱固處理之方法。縱向延伸係以在30至150℃下以1.5至5倍的倍率進行者為佳。橫向延伸與縱向延伸時相同，以在30至150℃下進行者為佳。橫向延伸之倍率係以2倍以上為佳，以3倍以上更佳。熱固處理係以在TD鬆弛率設為數%的情況下在150至300℃下進行幾秒鐘者為佳。

【0036】 延伸聚醯胺膜之方法係可列舉例如：平面式循序雙軸延伸法、平面式同時雙軸延伸法、管狀法。其中，從可提高膜的厚度精度，使膜的MD之物

性均一的觀點上，以採用平面式同時雙軸延伸法為佳。用以採用平面式同時雙軸延伸法的延伸裝置係可列舉例如：螺桿式拉幅機、伸縮(pantograph)式拉幅機、線性馬達驅動夾式拉幅機。

【0037】 延伸後之熱處理方法係可列舉例如：吹熱風之方法、照射紅外線之方法、照射微波之方法等習知方法。其中，從可均勻且精確地加熱之觀點，以吹熱風之方法為佳。

【0038】 所得柔軟性聚醯胺膜可為單片形態或藉由捲繞在捲繞輥之膜卷形態。從用於各種用途時之生產性的觀點上，以作成膜卷形態為佳。作成膜卷時，可將其切成所需的寬度。

【0039】 而且，在聚醯胺膜之製造裝置中，為了防止聚醯胺滯留在筒體、桶的熔融部、計量部、單管、過濾器、T型模等的表面，該等表面係以施行減小粗糙度之處理者為佳。減小表面粗糙度之方法係可列舉例如：以極性低之物質進行改質之方法，而且，可列舉如：在該等表面氣相沉積氮化矽或類金剛石碳的方法。

【0040】 <添加劑>

本發明之柔軟性聚醯胺膜係為了提高製膜時的熱穩定性，防止膜的強度及伸長率的劣化，以及防止因使用時的氧化或分解等而引起的膜的劣化，故以含有熱穩定劑者為佳。熱穩定劑係可列舉例如：受阻酚系熱穩定劑、受阻胺系熱穩定劑、磷系熱穩定劑、硫系熱穩定劑、二官能型熱穩定劑。

【0041】 受阻酚系熱穩定劑係可列舉例如：Irganox 1010(註冊商標)(日本BASF公司製造；新戊四醇四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯])、Irganox 1076(註冊商標)(日本BASF公司製造；十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)

丙酸酯)、Cyanox 1790(註冊商標)(Solvay公司製造; 1,3,5-三(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)異三聚氰酸)、Irganox 1098(註冊商標)(日本BASF公司製造; N,N'-(己烷-1,6-二基)雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙醯胺]、Sumilizer GA-80(註冊商標)(住友化學公司製造; 3,9-雙[2-{3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷)。

【0042】受阻胺系熱穩定劑係可列舉例如：Nylostab S-EED(註冊商標)(日本Clariant公司製造; N,N'-雙-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-1,3-苯二甲醯胺)。

【0043】磷系熱穩定劑係可列舉例如：Irgafos 168(註冊商標)(日本BASF公司製造; 三(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯)、Irgafos 12(註冊商標)(日本BASF公司製造; 6,6',6"-[氮基三(仲乙基氧基)]三(2,4,8,10-四-第三丁基二苯并[d,f][1,3,2]-二氧雜磷呼)、Irgafos 38(註冊商標)(日本BASF公司製造; 雙(2,4-二-第三丁基-6-甲基苯基)亞磷酸乙酯)、ADKSTAB 329K(註冊商標)(ADEKA公司製造; 三(單-二壬基苯基)亞磷酸酯)、ADKSTAB PEP36(註冊商標)(ADEKA公司製造; 雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)新戊四醇-二亞磷酸酯)、Hostanox P-EPQ(註冊商標)(Clariant公司製造; 四(2,4-二-第三丁基苯基)-4,4'-聯苯基二亞磷酸酯)、GSY-P101(註冊商標)(堺化學工業公司製造; 四(2,4-二-第三丁基-5-甲基苯基)-4,4'-伸聯苯基二亞磷酸酯)、Sumilizer GP(註冊商標)(住友化學公司製造; 6-[3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四-第三丁基二苯并[d,f][1,3,2]-二氧雜磷呼)。

【0044】硫系熱穩定劑係可列舉例如：DSTP「Yoshitomi」(註冊商標)(三菱化學公司製造; 硫二丙酸二硬脂基酯)、Seenox 412S(註冊商標)(Cipro Kasei公司製造; 新戊四醇四(3-十二烷基硫丙酸酯))。

【0045】 二官能型熱穩定劑係可列舉例如：Sumilizer GM(註冊商標)(住友化學公司製造；2-第三丁基-6-(3-第三丁基-2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯)、Sumilizer GS(註冊商標)(住友化學公司製造；2-[1-(2-羥基-3,5-二-第三戊基苯基)乙基]-4,6-二-第三戊基苯基丙烯酸酯)。

【0046】 從防止膜強度的劣化之觀點上，以受阻酚系熱穩定劑為佳。受阻酚系熱穩定劑之熱分解溫度係以320℃以上為佳，以350℃以上更佳。熱分解溫度為320℃以上之受阻酚系熱穩定劑係可列舉如：Sumilizer GA-80。而且，受阻酚系熱穩定劑如具有醯胺鍵，即可防止膜強度的劣化。具有醯胺鍵之受阻酚系熱穩定劑係可列舉如：Irganox 1098。而且，藉由將受阻酚系熱穩定劑與二官能型熱穩定劑併用，即可進一步降低膜強度的劣化。

【0047】 該等熱穩定劑係可單獨使用，亦可併用2種以上。例如：若併用受阻酚系熱穩定劑與磷系熱穩定劑，除了可防止製膜時過濾原料用的濾器之壓力上升，並可防止膜強度的劣化。而且，若併用受阻酚系熱穩定劑、磷系熱穩定劑與二官能型熱穩定劑，除了可防止製膜時過濾原料用的濾器之壓力上升，並可進一步降低膜強度的劣化。

【0048】 受阻酚系熱穩定劑與磷系熱穩定劑之組合方面，係以「Sumilizer GA-80或Irganox 1098」與「Hostanox P-EPQ或GSY-P101」之組合為佳。受阻酚系熱穩定劑與磷系熱穩定劑與二官能型熱穩定劑之組合方面，係以「Sumilizer GA-80或Irganox 1098」與「Hostanox P-EPQ或GSY-P101」與「Sumilizer GS」之組合為佳，以Sumilizer GA-80與GSY-P101與Sumilizer GS之組合更佳。

【0049】 本發明之柔軟性聚醯胺膜中，相對於聚醯胺100質量份，上述熱穩定劑之含量係以0.01至2質量份為佳，以0.05至1質量份更佳。藉由使熱穩定劑之

含量為0.01至2質量份，可更有效地抑制熱分解。而且，在併用2種以上熱穩定劑時，以各熱穩定劑之各個含量以及熱穩定劑之總含量均在上述範圍內者為佳。

【0050】 為了使本發明之柔軟性聚醯胺膜的滑動性良好，可含有潤滑劑粒子。潤滑劑粒子係可列舉例如：二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、碳酸鈣、高嶺土、硫酸鋇等無機粒子、或丙烯酸系樹脂粒子、三聚氰胺樹脂粒子、聚矽氧樹脂粒子、交聯聚苯乙烯粒子等有機系微粒子。

【0051】 本發明之柔軟性聚醯胺膜在無損本發明之效果的範圍內，因應所需，除了上述熱穩定劑及潤滑劑粒子以外，亦可含有各種添加劑。添加劑係可列舉例如：顏料/染料等著色劑、防著色劑、與上述熱穩定劑不同的抗氧化劑、耐候性改良劑、阻燃劑、塑化劑、離型劑、增強劑、改質劑、抗靜電劑、紫外線吸收劑、防霧劑、各種聚合物。顏料係可列舉例如：氧化鈦等。耐候性改良劑係可列舉例如：苯并三唑系化合物等。阻燃劑係可列舉例如：溴系阻燃劑及磷系阻燃劑等。增強劑係可列舉例如：滑石等。而且，上述各種添加劑可在製膜時的任意階段中添加。

【0052】 <膜之加工>

對於本發明之柔軟性聚醯胺膜，因應所需，可施行用以提高其表面之接著性的處理。使接著性提高之方法係可列舉例如：電暈處理、電漿處理、酸處理，火焰處理。

【0053】 對於本發明之柔軟性聚醯胺膜之表面，可為了賦予易接著性、抗靜電性、離型性、阻氣性等機能而塗佈各種塗佈劑。

【0054】 可在本發明之柔軟性聚醯胺膜積層金屬或其氧化物等無機物、其它種類之聚合物、紙、織布、不織布、木材等。

【0055】 <膜之用途>

本發明之柔軟性聚醯胺膜之耐熱性及柔軟性優異。因此，本發明之經延伸的柔軟性聚醯胺膜係可應用於下述者：醫藥用品的包裝材料；加壓殺菌(Retort)食品等食品的包裝材料；半導體封裝等電子零件的包裝材料；馬達、轉換器、電纜等用的電絕緣材料；電容器用途等用的介電材料；卡帶、用於數位資料儲存之資料保存用磁帶、錄影帶等磁帶用材料；太陽能電池基板、液晶板、導電膜、顯示設備等用的保護板；LED安裝基板、撓性印刷線路板、撓性扁平電纜等電子基板材料；撓性印刷線路用覆蓋膜、耐熱遮蔽用膠帶、工業用加工膠帶等耐熱黏著膠帶；耐熱條碼標籤；耐熱反射器；各種離型膜；耐熱黏著底膜；照相軟片；成形用材料；農業用材料；醫療用材料；土木、建築用材料；濾膜等、家庭用、工業用材料；纖維材料用之膜。

[實施例]

【0056】 以下，藉由實施例以具體地說明本發明，惟本發明並不受該等例所限定。

A.評估方法

聚醯胺及聚醯胺膜之物性係依以下方法測定。

【0057】 (1)組成

對於所得之聚醯胺及聚醯胺膜，係使用高解析度核磁共振裝置(日本電子公司製造；ECA-500NMR)，經由¹H-NMR分析而由各共聚成分的峰強度求出樹脂組成(解析度：500MHz、溶媒：氘化三氟乙酸與氘化氯仿之容量比為4/5之混合溶媒、溫度：23℃)。

【0058】 (2)熔點

從所得之聚醯胺膜中切取出數mg，使用示差掃描熱析儀DSC-7型(Perkin Elmer公司製造)，以升溫速度20°C/分鐘升溫至350°C後，在350°C保持5分鐘，以降溫速度20°C/分鐘降溫至25°C，更在25°C保持5分鐘後，再以升溫速度20°C/分鐘測定升溫時之吸熱峰的頂部作為熔點。

【0059】 (3)延伸膜之拉伸斷裂強度、拉伸斷裂伸長率及拉伸彈性模數

根據JIS K 7127，在溫度20°C、濕度65%的環境下測定。樣品的尺寸為10mm×150mm、卡盤(chuck)間的初始距離為100mm、拉伸速度為500mm/分鐘。

【0060】 (4)吸水率

將所得之聚醯胺膜在23°C純水中吸水處理2天後，擦除表面之水分，測定吸水處理前後之重量變化而求得吸水率。

【0061】

B.原料

原料係使用下述者。

- 二聚酸：Croda公司製造之Pripol 1009
- 二聚二胺：Croda公司製造之Priamine 1075
- 熱穩定劑：住友化學公司製造之Sumilizer GA-80

【0062】 製造例

- 聚醯胺P1

在具備加熱機構、攪拌機構之反應容器中，投入二聚酸4.7質量份、二聚二胺4.5質量份、對苯二甲酸44.5質量份、1,10-癸二胺46.2質量份、次磷酸鈉一水合物0.1質量份。

然後，在攪拌之同時加熱至260°C，並在從系統中去除縮合水之同時，在氮氣氣流下、常壓、260°C下進行聚合5小時。聚合中，系統為懸浮狀態。

聚合結束後排出，將此切割，得到聚醯胺P1。

【0063】 · 聚醯胺P2至P8

除了將在反應容器中投入之單體變更為表1所示者以外，進行與聚醯胺P1相同之操作，得到聚醯胺P2至P8。

【0064】 · 聚醯胺P9

藉由在高壓釜中投入1,4-丁二胺24.8質量份、二聚二胺17.6質量份、二聚酸18質量份而生成鹽。

接著，添加己二酸39.6質量份。將該混合物在35分鐘內從37°C、0 barg加熱至11 barg及204°C。然後，將混合物在205°C維持42分鐘，壓力係上升至13.6 barg。接著，將反應混合物釋放到非活性氣體容器中，得到聚醯胺之固體粉末。隨後將如此所得之預聚物壓碎成尺寸為1至20mm之間的粒子，然後，將其在230°C在N₂/H₂O流動(1800/700g/小時)中進行後縮合24小時，得到聚醯胺P9。

【0065】 · 聚醯胺P10

在具備加熱機構之粉末攪拌裝置中投入對苯二甲酸49.0質量份、次磷酸鈉一水合物0.1質量份。在170°C加熱下，在攪拌之同時花費3小時逐次少量添加1,10-癸二胺50.9質量份，得到鹽。然後，在攪拌之同時將前述鹽加熱至250°C，在從系統中去除縮合水之同時，在氮氣氣流下、常壓、250°C下進行7小時之聚合。聚合結束後排出，得到聚醯胺P10。

【0066】 · 聚醯胺P11

在具備加熱機構、攪拌機構之反應容器中，投入二聚酸51.3質量份、二聚二胺48.6質量份、次磷酸鈉一水合物0.1質量份。

然後，在攪拌之同時加熱至260℃，在從系統中去除縮合水之同時，在氮氣氣流下、常壓、260℃下進行5小時之聚合。聚合中，系統為均勻的熔融狀態。聚合結束後排出，將此切割，得到聚醯胺P11。

【0067】・聚醯胺P12

將兩末端具有代替羥基之胺基的數量平均分子量1000之聚氧四亞甲二醇(PTMG1000)51.0質量份、對苯二甲酸28.3質量份、1,10-癸二胺20.6質量份、次磷酸鈉一水合物0.1質量份加入具備加熱機構、攪拌機構之反應容器中，在攪拌之同時加熱至250℃，在釋放所產生之水蒸氣之同時，在氮氣氣流下、常壓、250℃下進行5小時之聚合。聚合中，系統為懸浮溶液狀態。

聚合結束後排出，將此切割，得到之聚醯胺P12易脆，不適合實際使用。

【0068】將所得聚醯胺之饋入組成呈示於表1。

【0069】 [表1]

			聚醯胺											
			P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
饋入組成 (質 量 份)	二羧酸成分	碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)	二聚酸	4.7	15.8	26.7	35.2	46.1	52.8	-	25.5	18	51.3	-
		碳數12以下之二羧酸(A2)	對苯二甲酸	44.5	33.9	23.5	15.4	5.0	15.2	32.3	-	49.0	-	28.3
			己二酸	-	-	-	-	-	-	-	28.0	39.6	-	-
	二胺成分	碳數18以上之脂肪族二胺(B1)	二聚二胺	4.5	15.0	25.3	33.3	43.7	-	50.1	24.1	17.6	48.6	-
		碳數12以下之二胺(B2)	1,10-癸二胺	46.2	35.2	24.4	16.0	5.1	31.8	17.5	-	50.9	-	20.6
			1,6-己二胺	-	-	-	-	-	-	-	22.3	-	-	-
			1,4-丁二胺	-	-	-	-	-	-	-	-	24.8	-	-
		兩末端具有胺基之PTMG1000次磷酸鈉一水合物		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	51.0
			觸媒	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

【0070】 實施例1(同時雙軸延伸膜)

將聚醯胺P1 100質量份與Sumilizer GA-80 0.4質量份進行乾混，將其放入筒體溫度為330℃、螺桿直徑為26mm的雙軸擠出機中進行熔融捏合，擠出成股狀後，經冷卻、切割而得到顆粒。

將所得顆粒投入筒體溫度為330℃、螺桿直徑為50mm的單軸擠出機中進行熔融，將熔融聚合物使用金屬纖維燒結濾器(日本精線公司製造；「NF-13」，標稱過濾直徑：60 μ m)過濾後，將其從330℃之T型模擠出成膜狀，經靜電施加法使其與10℃的冷卻輥密接並冷卻，得到實質上未定向的未延伸聚醯胺膜。

求出所得未延伸膜之聚醯胺成分的樹脂組成，結果與所使用之聚醯胺的樹脂組成相同。

【0071】 在用夾子(clip)握取所得未延伸聚醯胺膜的兩端的同時，利用平面式同時雙軸延伸機進行雙軸延伸。延伸條件係預熱部的溫度為80℃、延伸部的溫度為80℃、MD的延伸應變速率為2400%/分鐘、TD的延伸應變速率為2400%/分鐘、MD的延伸倍率為2.3倍、TD的延伸倍率為2.3倍。延伸後，在雙軸延伸機的同一直幅機內於250℃連續進行熱固，並在膜的寬度方向施行6%的鬆弛處理，得到雙軸延伸聚醯胺膜。

求出所得延伸膜之聚醯胺成分的樹脂組成，結果與所使用之聚醯胺的樹脂組成及未延伸膜之聚醯胺成分的樹脂組成相同。

【0072】 實施例2、4至7、9至14、比較例1(同時雙軸延伸膜)

除了將所使用之聚醯胺的種類與製造條件變更為如表2、3所示者以外，進行與實施例1相同之操作，得到雙軸延伸聚醯胺膜。

【0073】 實施例3(未延伸膜)

使用聚醯胺P3並進行與實施例1相同之操作，得到實質上未定向之未延伸聚醯胺膜，將此作為柔軟性聚醯胺膜而進行評估。

求出所得未延伸膜之聚醯胺成分的樹脂組成，結果與所使用之聚醯胺的樹脂組成相同。

【0074】 實施例8(循序雙軸延伸膜)

將實施例3所得之未延伸聚醯胺膜以平面式循序雙軸延伸機進行雙軸延伸。

首先，將未延伸膜經由輥加熱或紅外線加熱等加熱至80℃，以2400%/分鐘之延伸應變速率在MD延伸3.0倍，得到縱向延伸膜。

接著，連續地用橫向延伸機的夾子握取膜的寬度方向之兩端，進行橫向延伸。TD延伸之預熱部的溫度為85℃、延伸部的溫度為85℃、延伸應變速率為2400%/分鐘、TD的延伸倍率為3.0倍。然後，在橫向延伸機的另一拉幅機內，在250℃下進行熱固，在膜的寬度方向進行6%的鬆弛處理，得到雙軸延伸聚醯胺膜。

【0075】 比較例2(未延伸膜)

除了將所使用之聚醯胺的種類與製造條件變更為如表3所示者以外，進行與實施例3相同之操作，得到實質上未定向之未延伸聚醯胺膜。

【0076】 比較例3(同時雙軸延伸膜)

使用比較例2所得之未延伸膜，進行與實施例1相同之操作，試圖得到雙軸延伸聚醯胺膜，惟該雙軸延伸聚醯胺膜會在熱固時斷裂而無法獲得。

【0077】 表2、表3呈示所使用之聚醯胺的組成、膜的製造條件以及所得聚醯胺膜的特性。

聚醯胺種類		實施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		P1	P2			P3				P4
二羧酸成分	碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)	二聚酸	5.0	16.2			27.0			35.1
	碳數12以下之二羧酸(A2)	對苯二甲酸	39.3	29.5		20.1			13.0	
		己二酸	-	-		-		-		
	二胺成分	碳數18以上之脂肪族二胺(B1)	二聚二胺	5.0	16.3		27.1			35.1
碳數12以下之二胺(B2)		1,10-癸二胺	50.7	38.0		25.8			16.8	
		1,6-己二胺	-	-		-		-		
		1,4-丁二胺	-	-		-		-		
兩末端具有胺基之PTMG1000			-	-		-			-	
由(A1)所構成之單元與由(B1)所構成之單元	含量之總和(質量%)		10.0	32.5		54.1			70.2	
	含量之質量比(A1)(B1))		50/50	50/50		50/50			50/50	
製造條件	延伸方法	-	同時	同時	-	同時	同時	循序	同時	
	延伸倍率	MD	2.3	2.3	-	1.5	2.3	3.0	3.0	
		TD	2.3	2.3	-	1.5	2.3	3.0	3.0	
	熱固溫度	℃	250	250	-		250		250	
評估	熔點	℃	310	308	303	303	303	303	301	
	拉伸斷裂強度MD	M P a	165	96	46	62	65	76	104	
	拉伸斷裂伸長率MD	%	130	151	305	214	176	149	111	
	拉伸彈性模數MD	M P a	2159	1402	425	460	618	652	795	
	吸水率	%	1.5	0.9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	

同時：同時雙軸延伸法、循序：循序雙軸延伸法

【0079】 [表3]

			實施例										比較例		
			10	11	12	13	14	1	2	3					
聚醯胺種類															
二羧酸成分	碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)	二聚酸	45.2	52.9	-	26.2	18.3	-	-	-	49.9	-	-	-	
	碳數12以下之二羧酸(A2)	對苯二甲酸 己二酸	4.1 -	12.9 -	27.6 -	- 23.5	- 38.2	43.7	-	-	-	-	-	-	
二胺成分	碳數18以上之脂肪族二胺(B1)	二聚二胺	45.4	-	53.7	26.3	18.3	-	-	50.1	-	-	-	-	
	碳數12以下之二胺(B2)	1,10-癸二胺	5.3	33.7	18.5	-	-	56.3	-	-	-	-	-	-	
		1,6-己二胺	-	-	-	24.0	-	-	-	-	-	-	-	-	
		1,4-丁二胺	-	-	-	-	25.2	-	-	-	-	-	-	-	
兩末端具有胺基之PTMG1000			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
由(A1)所構成之單元與由(B1)所構成之單元			含量之總和(質量%)		90.6	52.9	53.7	52.5	36.6	0	100				
			含量之質量比(A1)/(B1))		50/50	100/0	0/100	50/50	50/50	0/0	50/50				
製造條件			延伸方法		-	同時	同時	同時	同時	同時	-	同時	-	同時	
			延伸倍率	MD	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	-	2.3	
				TD	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	-	2.3	
			熱固溫度	℃	250	210	210	200	210	280	200	-	200	-	-
評估			熔點		℃	300	289	273	241	286	315	-	-	-	
			拉伸斷裂強度MD	MP a	46	94	95	69	91	199	15	-	-	-	
			拉伸斷裂伸長率MD	%	289	91	108	250	163	117	489	-	-	-	
			拉伸彈性模數MD	MP a	270	987	877	613	1252	2808	102	-	-	-	
吸水率			%	0.4	0.6	0.6	1.5	3.0	2.2	0.3	0.3	0.3	0.3		

同時：同時雙軸延伸法、循序：循序雙軸延伸法

【0080】 實施例1至14之聚醯胺膜中，由於聚醯胺中之由碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)所構成之單元的含量與由碳數18以上之脂肪族二胺(B1)所構成之單元的含量之總和為10至92質量%，因此均為具有優異之柔軟性，並且，熔點為240℃以上，而耐熱性優異者。

藉由將實施例1至13與實施例14進行比較，可看出使用碳數5以上之二胺作為碳數12以下的二胺(B2)之聚醯胺膜的吸水率較低。

【0081】比較例1之聚醯胺膜係因不含由(A1)所構成之單元或由(B1)所構成之單元，而使用不含軟鏈段的聚醯胺，故為柔軟性差者。

比較例2之聚醯胺膜係因由碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)所構成之單元的含量與由碳數18以上之脂肪族二胺(B1)所構成之單元的含量之總和超出92質量%，故無法確認熔點，雙軸延伸後之膜在熱固時斷裂，而為耐熱性差者。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種柔軟性聚醯胺膜，係由聚醯胺成形而成的膜，該聚醯胺係包含由碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)所構成之單元及/或由碳數18以上之脂肪族二胺(B1)所構成之單元，

聚醯胺係包含由碳數12以下之二羧酸(A2)所構成的單元、及由碳數5以上碳數12以下之二胺(B2)所構成的單元，

碳數12以下之二羧酸(A2)為芳香族二羧酸，

聚醯胺中，由碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)所構成之單元的含量與由碳數18以上之脂肪族二胺(B1)所構成之單元的含量之總和為10至92質量%，

膜之熔點為300°C以上。

【請求項2】 如請求項1所述之柔軟性聚醯胺膜，其中，碳數18以上之脂肪族二羧酸(A1)為二聚酸。

【請求項3】 如請求項1或2所述之柔軟性聚醯胺膜，其中，碳數18以上之脂肪族二胺(B1)為二聚二胺。

【請求項4】 如請求項1所述之柔軟性聚醯胺膜，其中，碳數12以下之二羧酸(A2)為對苯二甲酸。

【請求項5】 如請求項1或2所述之柔軟性聚醯胺膜，其中，碳數5以上碳數12以下之二胺(B2)為1,10-癸二胺。

【請求項6】 如請求項1或2所述之柔軟性聚醯胺膜，其中，聚醯胺不包含由聚醚或聚酯所構成的鏈段。