



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115243892 B

(45) 授权公告日 2024.05.24

(21) 申请号 202180019647.7

B29C 55/12 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.24

B32B 7/022 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B32B 27/30 (2006.01)

申请公布号 CN 115243892 A

B32B 27/36 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.10.25

B32B 27/40 (2006.01)

(30) 优先权数据

B65D 65/40 (2006.01)

2020-060681 2020.03.30 JP

C08J 5/18 (2006.01)

2020-097913 2020.06.04 JP

C08L 67/00 (2006.01)

2020-122061 2020.07.16 JP

C08L 77/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 77/02 (2006.01)

2022.09.07

C09J 7/25 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C09J 7/29 (2006.01)

PCT/JP2021/012304 2021.03.24

C09J 7/30 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C09J 7/35 (2006.01)

W02021/200489 JA 2021.10.07

C09J 133/00 (2006.01)

(73) 专利权人 东洋纺株式会社

C09J 167/00 (2006.01)

地址 日本大阪府

C09J 175/04 (2006.01)

(72) 发明人 上田和茂 后藤考道 远藤卓郎

(56) 对比文件

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

EP 0837088 A1, 1998.04.22

公司 11021

JP 2009274224 A, 2009.11.26

专利代理师 薛海蛟

JP 2010131992 A, 2010.06.17

(51) Int. Cl.

JP 2011073280 A, 2011.04.14

B32B 27/34 (2006.01)

JP 2015093458 A, 2015.05.18

WO 2017010516 A1, 2017.01.19 (续)

审查员 雷鸣

权利要求书1页 说明书34页 附图1页

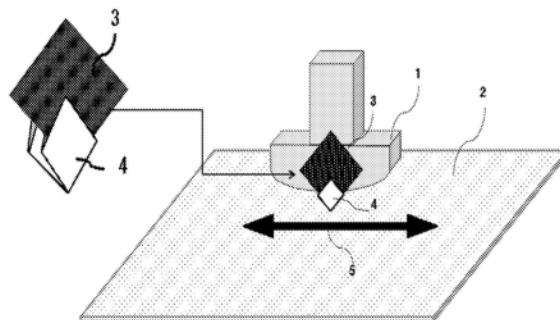
(54) 发明名称

双轴拉伸聚酰胺膜

量%, 功能层(B层)至少包含聚酰胺6树脂70质量%以上。

(57) 摘要

本发明的课题在于,提供耐受由弯曲导致的针孔的性质及耐受由反复接触导致的针孔的性质优异、并且耐穿刺性优异、进而能够抑制制膜中的异物产生的双轴拉伸聚酰胺膜。解决方法是一种双轴拉伸聚酰胺膜,其特征在于,在基材层(A层)的至少一面层叠有功能层(B层),基材层(A层)至少包含(a)聚酰胺6树脂70~99质量%、及(b)脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂1~20质



CN 115243892 B

[接上页]

(56) 对比文件

JP 2007055159 A, 2007.03.08

CN 102196910 A, 2011.09.21

CN 103098257 A, 2013.05.08

CN 105121522 A, 2015.12.02

CN 105754332 A, 2016.07.13

CN 105899358 A, 2016.08.24

CN 107406606 A, 2017.11.28

CN 1374345 A, 2002.10.16

CN 1935898 A, 2007.03.28

JP 2010253711 A, 2010.11.11

JP 2013154605 A, 2013.08.15

WO 2019142631 A1, 2019.07.25

1. 一种双轴拉伸聚酰胺膜,其特征在于,在基材层即A层的至少一面层叠有功能层即B层,

基材层即A层作为树脂只包含(a)聚酰胺6树脂70质量%~99质量%、(b)脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂1质量%~20质量%及任选包含的、除所述(a)聚酰胺6树脂以外的聚酰胺系树脂,

当所述基材层即A层包含除所述(a)聚酰胺6树脂以外的聚酰胺系树脂时,除所述(a)聚酰胺6树脂以外的聚酰胺系树脂为选自聚酰胺11、聚酰胺410、聚酰胺610、聚酰胺1010、聚酰胺12树脂、聚酰胺66树脂、聚酰胺6/12共聚树脂、聚酰胺6/66共聚树脂、聚酰胺MXD6树脂、聚酰胺MXD10树脂、聚酰胺11·6T共聚树脂中的聚酰胺系树脂,

功能层即B层至少包含聚酰胺6树脂70质量%以上。

2. 根据权利要求1所述的双轴拉伸聚酰胺膜,其特征在于,

所述(b)脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂为选自聚丁二酸丁二醇酯、聚丁二酸-己二酸丁二醇酯、及聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯中的至少1种以上聚酯树脂。

3. 根据权利要求1或2所述的双轴拉伸聚酰胺膜,其特征在于,

所述基材层即A层含有至少原料的一部分源自生物质的聚酰胺树脂。

4. 根据权利要求3所述的双轴拉伸聚酰胺膜,其特征在于,

至少原料的一部分源自生物质的聚酰胺树脂是选自聚酰胺11、聚酰胺410、聚酰胺610、及聚酰胺1010中的至少1种以上聚酰胺树脂。

5. 根据权利要求1或2所述的双轴拉伸聚酰胺膜,其特征在于,

双轴拉伸聚酰胺膜满足下述的(a)~(c):

(a) 将使用了盖博扭曲试验仪的弯曲试验在温度1℃实施1000次时的弯曲疲劳针孔数为5个以下;

(b) 耐摩擦针孔试验中直到产生针孔为止的距离为2900cm以上;

(c) 膜的穿刺强度为0.67N/μm以上。

6. 一种双轴拉伸聚酰胺膜,其在权利要求1~5中任一项所述的双轴拉伸聚酰胺膜的至少一面具有涂布层,所述涂布层包含以固体成分计为0.01g/m²~3g/m²的选自聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚丙烯酸类树脂及丙烯酸类接枝共聚聚酯树脂中的1种以上树脂。

7. 一种聚酰胺膜,其在权利要求1~6中任一项所述的双轴拉伸聚酰胺膜的至少一面具有无机薄膜层。

8. 一种层叠膜,其在权利要求1~7中任一项所述的双轴拉伸聚酰胺膜层叠有密封膜。

9. 一种包装袋,其使用了权利要求8所述的层叠膜。

双轴拉伸聚酰胺膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐冲击性及耐弯曲针孔性和耐摩擦针孔性优异的双轴拉伸聚酰胺膜。本发明的双轴拉伸聚酰胺膜适合用于食品包装用膜等。

背景技术

[0002] 以往,包含以聚酰胺6所代表的脂肪族聚酰胺的双轴拉伸膜的耐冲击性和耐弯曲针孔性优异,并作为各种包装材料膜而广泛地使用。

[0003] 另外,为了适应汤、调味料等的液体填充包装而进一步提高耐弯曲针孔性、耐冲击性,使用在脂肪族聚酰胺中混合各种弹性体(橡胶成分)而进一步柔软化并提高了耐弯曲针孔性的双轴拉伸聚酰胺膜。

[0004] 作为使上述耐弯曲针孔性提升的方法,已知有在脂肪族聚酰胺中混合聚酰胺系弹性体而得到的膜(例如,参照专利文献1)。该膜在低温环境下的耐弯曲针孔性、耐冲击性良好,即使在低温环境下也不易产生由弯曲疲劳引起的针孔。然而,在脂肪族聚酰胺中混合有聚酰胺系弹性体的膜的情况下,由于在膜制造时添加的聚酰胺系弹性体发生热劣化,容易在模唇出口生成被称为孔口积脂(日文:目ヤニ)的劣化物。劣化物存在以下问题:由于其本身掉落而产生不良制品,使膜连续生产时的生产效率降低。

[0005] 针孔除了通过弯曲而产生以外也通过摩擦(磨蹭)而产生。由弯曲引起的针孔与由摩擦引起的针孔的改善方法相反的情况较多。例如,存在以下倾向:若使膜的柔软性变高,则弯曲针孔不易产生,但变得越柔软,在该程度上由摩擦引起的针孔变得容易产生。对此,提出了:通过在双轴拉伸聚酰胺膜的外表面设置表面涂布剂、从而改善由弯曲、摩擦导致的针孔的产生的包装用的层叠体(例如,参照专利文献2)。然而,在该方法中,防止产生摩擦针孔的效果少。另外,涂布工序成为必要。

[0006] 此外,例如在专利文献3及4中公开了包含含有1~10质量%的聚酯系热塑性弹性体的聚酰胺系树脂组合物的拉伸膜。根据该技术,在低温环境中耐弯曲性也优异,但是在这些技术中,由于在表层存在耐热性低的弹性体成分,因此关于容易在模唇出口生成被称为孔口积脂的劣化物的问题,仍有改善的余地。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平11-254615号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2001-205761号公报

[0011] 专利文献3:国际公开2019/131752号公报

[0012] 专利文献4:日本特开2019-147964号公报

[0013] 专利文献5:日本特开平10-29264号公报

发明内容

[0014] 发明所要解决的问题

[0015] 本发明是鉴于上述现有技术的问题点而创作的。本发明的目的在于提供一种耐受由弯曲导致的针孔的性质及耐受由反复接触导致的针孔的性质优异、并且耐穿刺性优异、进而能够抑制制膜中的异物产生的双轴拉伸聚酰胺膜。此外，提供除了上述性质以外与密封膜的耐水粘接强度也优异、进而能够抑制制膜中的异物产生的易粘接性聚酰胺膜、或气体阻隔性优异的双轴拉伸聚酰胺膜。

[0016] 用于解决问题的手段

[0017] 本发明包括以下构成。

[0018] (1)一种双轴拉伸聚酰胺膜，其特征在于，在基材层(A层)的至少一面层叠有功能层(B层)，基材层(A层)至少包含(a)聚酰胺6树脂70~99质量%、及(b)脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂1~20质量%，功能层(B层)至少包含聚酰胺6树脂70质量%以上。

[0019] (2)根据(1)所述的双轴拉伸聚酰胺膜，其特征在于，上述(b)脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂为选自聚丁二酸丁二醇酯、聚丁二酸-己二酸丁二醇酯、及聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯中的至少1种以上聚酯树脂。

[0020] (3)根据(1)或(2)所述的双轴拉伸聚酰胺膜，其特征在于，上述基材层(A层)含有至少原料的一部分源自生物质的聚酰胺树脂。

[0021] (4)根据(3)所述的双轴拉伸聚酰胺膜，其特征在于，至少原料的一部分源自生物质的聚酰胺树脂为选自聚酰胺11、聚酰胺410、聚酰胺610、及聚酰胺1010中的至少1种以上聚酰胺树脂。

[0022] (5)根据(1)~(4)中任一项所述的双轴拉伸聚酰胺膜，其特征在于，双轴拉伸聚酰胺膜满足下述的(a)~(c)：

[0023] (a)将使用了盖博扭曲试验仪(Gelbo Flex Tester)的弯曲试验在温度1℃实施1000次时的弯曲疲劳针孔数为5个以下；

[0024] (b)耐摩擦针孔试验中直到产生针孔为止的距离为2900cm以上；

[0025] (c)膜的穿刺强度为0.67N/ μm 以上。

[0026] (6)一种双轴拉伸聚酰胺膜，其在(1)~(5)中任一项所述的双轴拉伸聚酰胺膜的至少一面具有涂布层，上述涂布层包含以固体成分计为0.01~3g/m²的选自聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚丙烯酸类树脂及丙烯酸类接枝共聚聚酯树脂中的1种以上树脂。

[0027] (7)一种聚酰胺膜，其在(1)~(6)中任一项所述的双轴拉伸聚酰胺膜的至少一面具有无机薄膜层。

[0028] (8)一种层叠膜，其在(1)~(7)中任一项所述的双轴拉伸聚酰胺膜层叠有密封膜。

[0029] (9)一种包装袋，其使用了(8)所述的层叠膜。

[0030] 发明效果

[0031] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜通过将以聚酰胺6树脂作为主成分并且掺含有特定的聚酯系树脂的层配置于膜的内层，从而耐冲击性、耐弯曲针孔性、耐摩擦针孔性优异。

[0032] 此外，弹性体成分不会在膜的制膜工序中的模具内部劣化，因而能够长时间抑制劣化物附着于模具内表面、抑制孔口积脂附着于模唇出口。能够抑制由劣化物附着于模具内表面、模唇出口而发生的膜的厚度不均。另外，由于能够减少停止生产并清洁模唇的次数，因此，本发明的双轴拉伸聚酰胺膜能够实现长时间的连续生产。

附图说明

[0033] 图1是耐摩擦针孔性评价装置的示意图。

具体实施方式

[0034] 以下,详细地说明本发明的双轴拉伸聚酰胺膜。

[0035] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜是在A层(基材层)的至少一面层叠有功能层(B)的双轴拉伸聚酰胺膜。以下,对各层的详细情况进行说明。

[0036] [A层(基材层)]

[0037] 基材层(A层)至少包含含有(a)聚酰胺6树脂70~99质量%、及(b)脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂1~20质量%的树脂组合物。

[0038] 基材层(A层)通过包含聚酰胺6树脂70质量%以上,从而得到具有优异的冲击强度等机械强度、氧等的气体阻隔性的双轴拉伸聚酰胺膜。在基材层(A层)中使用的聚酰胺6通常通过 ϵ -己内酰胺的开环聚合来制造。通过开环聚合得到的聚酰胺6通常用热水将内酰胺单体去除后,进行干燥,然后用挤出机进行熔融挤出。

[0039] 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,挤出机的负荷变大而难以得到拉伸前的未拉伸膜。

[0040] 通过使基材层(A层)包含脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂1~20质量%,从而得到耐弯曲针孔性优异的双轴拉伸聚酰胺膜。作为基材层(A层)中所含的脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂,优选具有-30℃以下的玻璃化转变温度(Tg)的脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂。通过使用具有-30℃以下的玻璃化转变温度的聚酯共聚物,即使在冷冻环境下也能够展现出优异的耐针孔性。其中,从具有柔软的特性的方面考虑,作为优选的脂肪族聚酯树脂,优选聚丁二酸丁二醇酯、聚丁二酸-己二酸丁二醇酯,作为芳香族脂肪族聚酯树脂,优选聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯。

[0041] 基材层(A层)中所含的脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂的下限优选为1质量%,进一步优选为2质量%,最优选为3质量%。若基材层(A层)中所含的脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂的添加量小于1质量%,则无法得到耐弯曲针孔性的改善效果。基材层(A层)中所含的脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂的上限优选为20质量%,更优选为15质量%。若基材层(A层)中所含的脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂的添加量超过20质量%,则膜变得过于柔软,不仅穿刺强度、冲击强度降低,而且膜变得容易伸长,因此,在印刷等加工时变得容易发生间距偏移(日文:ピッチずれ)等。

[0042] 基材层(A层)通过进一步含有包含源自生物质的原料的特定的聚酰胺树脂,从而能够进一步提高耐弯曲针孔性。基材层(A层)中所含的至少原料的一部分源自生物质的聚酰胺树脂的含量的上限优选为30质量%,更优选为20质量%。若至少原料的一部分源自生物质的聚酰胺树脂的含量超过30质量%,则在将熔融膜进行流延时,熔融膜变得不稳定,而难以得到均质的未拉伸膜。

[0043] 作为能够在基材层(A层)中使用的至少原料的一部分源自生物质的聚酰胺树脂,从获取性的方考虑,优选聚酰胺11、聚酰胺610、聚酰胺1010及聚酰胺410。

[0044] 上述聚酰胺11是具有碳原子数为11的单体经由酰胺键键合而成的结构的聚酰胺

树脂。通常,聚酰胺11使用氨基十一酸或十一内酰胺作为单体而得到。尤其氨基十一酸为由蓖麻油得到的单体,因而从环境保护的观点考虑(特别是从碳中和的观点考虑)是理想的。这些源自碳原子数为11的单体的结构单元在聚酰胺11内优选为全部结构单元中的50%以上,也可以为100%。作为上述聚酰胺11,通常通过上述的十一内酰胺的开环聚合来制造。通过开环聚合得到的聚酰胺11通常用热水将内酰胺单体去除后,进行干燥,然后用挤出机进行熔融挤出。聚酰胺11的相对粘度优选为1.8~4.5,更优选为2.4~3.2。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,挤出机的负荷变大而难以得到拉伸前的未拉伸膜。

[0045] 上述聚酰胺610是具有碳原子数为6的单体、和碳原子数为10的单体经由酰胺键键合而成的结构的聚酰胺树脂。通常,聚酰胺610通过二胺与二羧酸的共聚而得到,各自利用六亚甲基二胺和癸二酸。其中,癸二酸是由蓖麻油得到的单体,因而从环境保护的观点考虑(特别是从碳中和的观点考虑)是理想的。这些源自碳原子数为6的单体的结构单元与源自碳原子数为10的单体的结构单元在聚酰胺610内,它们的合计优选为全部结构单元中的50%以上,也可以为100%。

[0046] 上述聚酰胺1010是具有碳原子数为10的二胺与碳原子数为10的二羧酸共聚而成的结构的聚酰胺树脂。通常,聚酰胺1010利用1,10-癸二胺(十亚甲基二胺)和癸二酸。十亚甲基二胺及癸二酸是由蓖麻油得到的单体,因而从环境保护的观点考虑(特别是从碳中和的观点考虑)是理想的。这些源自碳原子数为10的二胺的结构单元与源自碳原子数为10的二羧酸的结构单元在聚酰胺1010内,它们的合计优选为全部结构单元中的50%以上,也可以为100%。

[0047] 上述聚酰胺410是具有碳数为4的单体与碳原子数为10的二胺共聚而成的结构的聚酰胺树脂。通常,聚酰胺410利用癸二酸和四亚甲基二胺。作为癸二酸,从环境方面考虑而优选以源自植物油的蓖麻油作为原料。作为在此使用的癸二酸,由蓖麻油而得到的癸二酸从环境保护的观点(特别是碳中和的观点)考虑是理想的。

[0048] 在基材层(A层)中,可以根据需要而含有其他热塑性树脂、润滑剂、热稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、防雾剂、紫外线吸收剂、染料、颜料等各种添加剂。

[0049] 在基材层(A层)中,在不损害本发明的目的的范围,可以包含除聚酰胺6树脂以外的热塑性树脂。例如可举出:聚酰胺12树脂、聚酰胺66树脂、聚酰胺6/12共聚树脂、聚酰胺6/66共聚树脂、聚酰胺MXD6树脂、聚酰胺MXD10树脂、聚酰胺11·6T共聚树脂等聚酰胺系树脂。

[0050] 根据需要,也可以含有除聚酰胺系以外的热塑性树脂,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚-2,6-萘二甲酸乙二醇酯等聚酯系聚合物,聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃系聚合物等。

[0051] [功能层(B层)]

[0052] 功能层(B层)的特征在于,包含聚酰胺6树脂70~100质量%以上。

[0053] 通过使功能层(B层)包含聚酰胺6树脂70质量%以上,从而得到具有优异的冲击强度等机械强度、氧等的气体阻隔性的双轴拉伸聚酰胺膜。作为聚酰胺6树脂,可以使用与在上述的基材层(A层)中使用的聚酰胺6树脂同样的聚酰胺6树脂。

[0054] 在功能层(B层)中,可以根据对功能层(B层)的表面赋予的功能而含有其他热塑性

树脂、润滑剂、热稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、防雾剂、紫外线吸收剂、染料、颜料等各种添加剂。在将功能层(B层)用于包装袋的外侧的情况下,由于耐摩擦针孔性为必要,因而并不优选含有聚酰胺系弹性体、聚烯烃系弹性体这样的柔软的树脂、使空隙大量产生的物质。

[0055] 在不损害本发明的目的的范围,功能层(B层)中可以包含除上述聚酰胺6树脂以外的热塑性树脂。例如可举出:聚酰胺MXD6树脂、聚酰胺11树脂、聚酰胺12树脂、聚酰胺66树脂、聚酰胺6/12共聚树脂、聚酰胺6/66共聚树脂等聚酰胺系树脂。根据需要也可以含有除聚酰胺系以外的热塑性树脂,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚-2,6-萘二甲酸乙二醇酯等聚酯系聚合物,聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃系聚合物等。

[0056] 在功能层(B层),为了使膜的滑动性良好,优选含有微粒、有机润滑剂等作为润滑剂。通过使滑动性良好,从而膜的处理性提升,并且由磨蹭引起的包装袋的破袋减少。

[0057] 作为上述微粒,可以从二氧化硅、高岭土、沸石等无机微粒、丙烯酸系、聚苯乙烯系等高分子系有机微粒等中适宜选择而使用。需要说明的是,从透明性和滑动性的方面考虑,优选使用二氧化硅微粒。

[0058] 上述微粒的优选平均粒径为 $0.5 \sim 5.0\mu\text{m}$,更优选为 $1.0 \sim 3.0\mu\text{m}$ 。若平均粒径小于 $0.5\mu\text{m}$,则为了得到良好的滑动性而要求大量的添加量。另一方面,若超过 $5.0\mu\text{m}$,则存在膜的表面粗糙度变得过大而外观变差的倾向。

[0059] 在使用上述二氧化硅微粒的情况下,二氧化硅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 ,则容易产生空隙而使膜的透明性恶化。若细孔容积超过 2.0ml/g ,则存在由微粒带来的表面突起难以实现的倾向。

[0060] 作为上述的有机润滑剂,可以含有脂肪酸酰胺和/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。在功能层(B层)中添加的脂肪酸酰胺和/或脂肪酸双酰胺的含量优选为 $0.01 \sim 0.40$ 质量%,进一步优选为 $0.05 \sim 0.30$ 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,则存在滑动性变差的倾向。另一方面,若超过上述范围,则存在润湿性变差的倾向。

[0061] 在功能层(B层)中,出于使膜的滑动性良好的目的,可以添加除聚酰胺6以外的聚酰胺系树脂,例如聚酰胺MXD6树脂、聚酰胺11、聚酰胺12树脂、聚酰胺66树脂、聚酰胺6/12共聚树脂、聚酰胺6/66共聚树脂等。特别优选聚酰胺MXD6树脂,优选添加 $1 \sim 10$ 质量%。如果小于 1 质量%,则膜的滑动性改善效果少。在多于 10 质量%的情况下,膜的滑动性改善效果饱和。

[0062] 聚酰胺MXD6树脂通过间苯二甲胺与己二酸的缩聚来制造。聚酰胺MXD6的相对粘度优选为 $1.8 \sim 4.5$,更优选为 $2.0 \sim 3.2$ 。在相对粘度小于 1.8 的情况、大于 4.5 的情况下,存在难以用挤出机进行与聚酰胺树脂的混炼的情况。

[0063] 另外,在功能层(B层)中,出于使粘接性良好的目的,也可以添加除聚酰胺6以外的聚酰胺系树脂。在该情况下,优选聚酰胺6/12共聚树脂、聚酰胺6/66共聚树脂等共聚聚酰胺树脂。

[0064] 作为在本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的基材层(A层)及功能层(B层)中添加润滑剂、抗氧化剂等次要材料、添加剂的方法,可以在树脂聚合时、用挤出机进行熔融挤出时添加。也可以制作高浓度的母料并将母料在膜生产时添加至聚酰胺树脂。可以通过这样的公知方

法来进行。

[0065] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的厚度没有特别限制,但在作为包装材料而使用的情况下,通常为100 μm 以下,一般使用5~50 μm 的厚度的膜,特别是使用8~30 μm 的膜。

[0066] 在本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的基材层(A层)及功能层(B层)的厚度构成中,在功能层(B层)的厚度占膜总厚度的大部分的情况下,耐弯曲针孔性降低。因此,在本发明中,优选将基材层(A层)的厚度设为基材层(A层)与功能层(B层)的合计厚度的50~93%,特别优选设为60~93%。

[0067] 在本发明中的双轴拉伸聚酰胺膜中使用至少原料的一部分源自生物质的聚酰胺树脂的情况,优选利用放射性碳(C14)测定得到的源自生物质的碳的含量相对于聚酰胺膜中的全部碳而包含1~15%。

[0068] 对于本发明的双轴拉伸聚酰胺膜而言,基于实施例中记载的测定方法的、将使用了Gelbo扭曲试验仪的扭转弯曲试验在温度1 $^{\circ}\text{C}$ 实施1000次时的针孔缺陷数为5个以下。更优选为3个以下。弯曲试验后的针孔缺陷数越少,耐弯曲针孔性越优异,如果针孔数为5个以下,则能够得到即使在输送时等对包装袋施加负荷也不易产生针孔的包装袋。

[0069] 此外,本发明的双轴拉伸聚酰胺膜在基于实施例中记载的测定方法的耐摩擦针孔试验中直到产生针孔为止的距离为2900cm以上。更优选为3100cm以上,进一步优选为3300cm以上。产生针孔的距离越长,耐摩擦针孔性越优异,如果产生针孔的距离为2900cm以上,则能够得到在输送时等即使包装袋与瓦楞纸箱等磨蹭也不易产生针孔的包装袋。

[0070] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的特征在于,上述的耐弯曲针孔性和耐摩擦针孔性这两个特性均优异。具有这些特性的本发明的双轴拉伸聚酰胺膜在输送时不易产生针孔,因而作为包装用膜是非常有用的。

[0071] 本发明的膜在160 $^{\circ}\text{C}$ 、10分钟的条件下的热收缩率在加工方向(日文:流れ方向)(以下简称为MD方向)及宽度方向(以下简称为TD方向)均优选为0.6~3.0%的范围,更优选为0.6~2.5%。在热收缩率超过3.0%的情况下,在层压、印刷等后续工序中施加热度的情况下,存在产生卷曲、收缩的情况。另外,存在与密封膜的层压强度变弱的情况。虽然能够使热收缩率小于0.6%,但存在力学上变脆的情况。另外,存在生产率恶化的情况。

[0072] 耐冲击性优异是双轴拉伸聚酰胺膜的特点,因而本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的冲击强度优选为0.7J/15 μm 以上。更优选的冲击强度为0.9J/15 μm 以上。

[0073] 本发明的膜的穿刺强度优选为0.67N/ μm 以上。通过使穿刺强度为0.67N/ μm 以上,即使在填充固态的内容物等时,也能够抑制由于内容物刺破袋而导致袋产生孔、或者在输送时由于外部因素而导致袋产生孔的情况。

[0074] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的雾度值优选为10%以下。更优选为7%以下,进一步优选为5%以下。若雾度值小,则透明性、光泽良好,因而在用于包装袋的情况下,能够实现美观的印刷,提高商品价值。若为了使膜的滑动性良好而添加微粒,则雾度值变大,因而微粒仅加入至表面层的B层时能够使雾度值变小。

[0075] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜与实施例中记载的聚乙烯系密封膜贴合后的层压强度优选为4.0N/15mm以上。双轴拉伸聚酰胺膜通常与密封膜层压后加工成包装袋。如果上述的层压强度为4.0N/15mm以上,则在按照各种层叠构成使用本发明的双轴拉伸聚酰胺膜来制作包装袋的情况下,能够充分地得到密封部的强度,能够得到不易破裂的包装袋。为了将

层压强度设为4.0N/15mm以上,本发明的双轴拉伸聚酰胺膜可以实施电晕处理、涂布处理、火焰处理等。

[0076] [双轴拉伸聚酰胺膜的制作方法]

[0077] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜可以通过公知的制造方法来制造。例如可举出:逐次双轴拉伸法、同时双轴拉伸法。逐次双轴拉伸法能够提高制膜速度,在制造成本上是有利的,因而优选。

[0078] 对本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的制作方法进行说明。

[0079] 首先,使用挤出机将原料树脂熔融挤出,从T模挤出成膜状,流延于冷却辊上而进行冷却,得到未拉伸膜。在本发明中,为了得到将基材层(A层)与功能层(B层)层叠而成的未拉伸膜,优选使用了供料头(日文:フイードブロック)、多歧管等的共挤出法。除了共挤出法以外,也可以选择干式层压法、挤出层压法等。在通过共挤出法进行层叠的情况下,对于在基材层(A层)及功能层(B层)中使用的聚酰胺树脂组合物而言,理想的是使基材层(A层)及功能层(B层)的熔融粘度之差变少。

[0080] 树脂的熔融温度优选为220~350℃。若小于220℃,则产生未熔融物等,有时会产生缺陷等外观不良,若超过350℃,则观察到树脂的劣化等,有时会产生分子量降低、外观降低。模具温度优选为250~350℃。冷却辊温度优选为-30~80℃,进一步优选为0~50℃。为了将从T模挤出的膜状熔融物流延于旋转冷却筒进行冷却而得到未拉伸膜,例如可以优选应用使用气刀的方法、施加静电荷的静电密接法等。特别优选使用后者。另外,优选经流延的未拉伸膜的与冷却辊相反的面也进行冷却。例如,针对未拉伸膜的与冷却辊相反的面而优选并用以下方法:使槽内的冷却用液体与其接触的方法、涂布用喷雾喷嘴蒸散的液体的方法、吹送高速流体而进行冷却的方法等。将如此得到的未拉伸膜沿双轴方向拉伸而得到本发明的双轴拉伸聚酰胺膜。

[0081] 作为拉伸方法,可以为同时双轴拉伸法、逐次双轴拉伸法的任一种。逐次双轴拉伸法能够提高制膜速度,在制造成本上是有利的,因而优选。在任意情况下,作为MD方向的拉伸方法,均可以使用一阶段拉伸、或二阶段拉伸等多阶段拉伸。如后所述,从物性方面以及MD方向及TD方向的物性均匀性(各向同性)的方面考虑,优选二阶段拉伸等多阶段的MD方向的拉伸,而非一阶段的拉伸。逐次双轴拉伸法中的MD方向的拉伸优选辊拉伸。

[0082] MD方向的拉伸温度的下限优选为50℃,更优选为55℃,进一步优选为60℃。若小于50℃,则有时树脂不软化而难以拉伸。MD方向的拉伸温度的上限优选为120℃,更优选为115℃,进一步优选为110℃。若超过120℃,则有时树脂变得过软而无法实现稳定的拉伸。

[0083] MD方向的拉伸倍率(在以多阶段进行拉伸的情况下,为将各倍率相乘而得到的总拉伸倍率)的下限优选为2.2倍,更优选为2.5倍,进一步优选为2.8倍。若小于2.2倍,则不仅MD方向的厚度精度降低,而且有时结晶度变得过低而冲击强度降低。MD方向的拉伸倍率的上限优选为5.0倍,更优选为4.5倍,最优选为4.0倍。若超过5.0倍,则有时后续的拉伸变得困难。

[0084] 另外,在以多阶段进行MD方向的拉伸的情况下,能够在各阶段的拉伸中进行上述的拉伸,但关于倍率,需要以总MD方向的拉伸倍率的乘积成为5.0以下的方式来调整拉伸倍率。例如,如果为二阶段拉伸的情况,则优选将第一阶段的拉伸设为1.5~2.1倍,将第二阶段的拉伸设为1.5~1.8倍。

[0085] 沿MD方向拉伸后的膜通过拉幅机沿TD方向进行拉伸、热固定、松弛处理(也称为缓和处理)。TD方向的拉伸温度的下限优选为50℃,更优选为55℃,进一步优选为60℃。若小于50℃,则有时树脂不软化而难以拉伸。TD方向的拉伸温度的上限优选为190℃,更优选为185℃,进一步优选为180℃。若超过190℃,则有时会发生结晶化而拉伸变得困难。

[0086] TD方向的拉伸倍率(在以多阶段进行拉伸的情况下,为将各倍率相乘而得到的总拉伸倍率)的下限优选为2.8,更优选为3.2倍,进一步优选为3.5倍,特别优选为3.8倍。若小于2.8,则不仅TD方向的厚度精度降低,而且有时结晶度变得过低而冲击强度降低。TD方向的拉伸倍率的上限优选为5.5倍,更优选为5.0倍,进一步优选为4.7,特别优选为4.5,最优选为4.3倍。若超过5.5倍,则有时生产率显著降低。

[0087] 热固定温度的选择在本发明中是重要的要素,随着使热固定温度变高,膜的结晶化及取向缓和推进,能够使冲击强度提升,使热收缩率降低。另一方面,在热固定温度低的情况下,因结晶化及取向缓和不充分,无法使热收缩率充分地减少。另外,若热固定温度变得过高,则树脂的劣化推进,迅速地失去冲击强度等膜的强韧性。

[0088] 热固定温度的下限优选为210℃,更优选为212℃。若热固定温度低,则存在热收缩率变得过大而层压后的外观降低、层压强度降低的倾向。热固定温度的上限优选为220℃,更优选为218℃。若热固定温度过高,则存在冲击强度降低的倾向。热固定的时间优选为0.5~20秒。进一步为1~15秒。热固定时间可以通过与热固定温度、热固定区域中的风速的权衡而设为适当时间。若热固定条件过弱,则结晶化及取向缓和变得不充分而引起上述问题。若热固定条件过强,则膜强韧性降低。

[0089] 热固定处理后进行松弛处理的做法对于热收缩率的控制而言是有效的。进行松弛处理的温度可以在从热固定处理温度至树脂的T_g的范围内选择,但优选热固定处理温度-10℃~T_g+10℃。若松弛温度过高,则收缩速度过快而成为应变等的原因,因而不优选。相反地,若松弛温度过低,则无法成为松弛处理,仅变得垂弛(日文:弛む)而热收缩率不降低,尺寸稳定性变差。松弛处理的松弛率的下限优选为0.5%,更优选为1%。若为小于0.5%,则有时热收缩率不会充分地下降。松弛率的上限优选为20%,更优选为15%,进一步优选为10%。若超过20%,则在拉幅机内产生垂弛,有时生产变得困难。

[0090] 此外,关于本发明的双轴拉伸聚酰胺膜,为了根据用途而使尺寸稳定性良好,则也可以实施热处理、调湿处理。此外,为了使膜表面的粘接性良好,也可以实施电晕处理、涂布处理、火焰处理等,或者实施印刷加工、金属物、无机氧化物等的蒸镀加工。

[0091] [涂布层(C)]

[0092] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的另一方式涉及一种膜,为了赋予膜的易粘接性,在该双轴拉伸聚酯膜的至少一面具有涂布层(C)。上述涂布层(C)可以包含以固体成分计为0.01~3g/m²的选自聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚丙烯酸类树脂及丙烯酸类接枝共聚聚酯树脂中的1种以上树脂。上述涂布层(C)优选在通过膜制造工序将膜以未加工卷(日文:ミルロール)的形式卷绕之前对涂布液进行涂布/干燥而设置。涂布液的涂布可以对未拉伸膜、单轴拉伸膜、和/或双轴拉伸膜进行。在通过逐次双轴拉伸法制造膜的情况下,通常在单轴拉伸膜涂布涂布液并进行干燥。在通过同时双轴拉伸制造膜的情况下,通常在未拉伸膜涂布涂布液并进行干燥。

[0093] 对于本发明中的涂布层(C)而言,在通过膜制造工序将膜以未加工卷的形式卷绕

之前对涂布液进行涂布/干燥而设置涂布膜,因此,为了确保制造中的安全性和卫生性,涂布液优选使用树脂的水性分散体。

[0094] <用于涂布层(C)的聚酯树脂>

[0095] 在使用聚酯树脂作为涂布层(C)的情况下,可以选择共聚聚酯系树脂作为聚酯树脂。共聚聚酯系树脂是指二羧酸成分与二醇成分及其它酯形成成分的缩聚物。作为在共聚聚酯系树脂中作为构成成分而含有的二羧酸成分,例如可举出:对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-联苯二羧酸、间苯二甲酸-5-磺酸钠等芳香族二羧酸、丁二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等脂肪族二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸等脂环族二羧酸、马来酸、富马酸、四氢邻苯二甲酸等不饱和二羧酸等。

[0096] 除了上述二羧酸成分以外,为了赋予水分散性,还可以使用5-磺酸基间苯二甲酸、磺酸基对苯二甲酸、4-磺酸基间苯二甲酸、4-磺酸基萘-2,6-二羧酸、5(4-磺基苯氧基)间苯二甲酸的盐类。其中,优选在1~10摩尔%的范围中使用间苯二甲酸-5-磺酸钠。

[0097] 作为在共聚聚酯系树脂中含有的二醇成分,可举出乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、聚乙二醇等脂肪族二醇、1,4-环己二甲醇等脂环族二醇、4,4'-双(羟乙基)双酚A等芳香族二醇、以及双(聚氧乙二醇)双酚醚等。

[0098] <用于涂布层的聚氨酯树脂>

[0099] 在使用聚氨酯树脂作为涂布层(C)的情况下,作为聚氨酯树脂,例如可举出使具有2个以上活性氢的多元醇类与有机多异氰酸酯进行反应而得到的聚氨酯树脂。

[0100] 作为多元醇类,例如可举出:饱和聚酯多元醇类;聚醚多元醇类(例如聚乙二醇、聚四亚甲基二醇等);氨基醇类(例如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等);不饱和聚酯多元醇类(例如使不饱和多元羧酸单独或其与饱和多元羧酸的混合物、和饱和多元醇类与不饱和多元醇类的混合物进行缩聚而得到的不饱和聚酯多元醇类)、聚丁二烯多元醇类(例如1,2-聚丁二烯多元醇、1,4-聚丁二烯多元醇等)、丙烯酸类多元醇类(使各种丙烯酸系单体与具有羟基的丙烯酸系单体进行共聚而得到的在侧链具有羟基的丙烯酸类多元醇类)等具有不饱和和双键的多元醇类。

[0101] 作为有机多异氰酸酯,例如可举出:芳香族多异氰酸酯类(例如二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯等)、脂肪族多异氰酸酯类(例如六亚甲基二异氰酸酯等)、脂环族多异氰酸酯类(例如异佛尔酮二异氰酸酯等)、芳香族/脂肪族多异氰酸酯类(例如苯二亚甲基二异氰酸酯)、以及使这些异氰酸酯类与低分子量多元醇预先进行反应而得到的多异氰酸酯类。

[0102] <用于涂布层的聚丙烯酸类树脂>

[0103] 在使用聚丙烯酸类树脂作为涂布层(C)的情况下,作为聚丙烯酸类树脂,可举出使丙烯酸或甲基丙烯酸、或其盐类、酯类进行聚合而得到的丙烯酸类聚合物。

[0104] 作为丙烯酸酯系及甲基丙烯酸酯系单体,例如可举出:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等。作为丙烯酸及甲基丙烯酸的盐类,例如可举出:丙烯酸钠、甲基丙烯酸钠、丙烯酸钾、甲基丙烯酸钾、丙烯酸铵、甲基丙烯酸铵等。

[0105] 除了这些必须成分以外,还可以添加丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸氨基乙

酯、甲基丙烯酸氨基甲酯、N-羟甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基丙烯酰胺等丙烯酸系单体。

[0106] 除此以外,在聚丙烯酸类树脂中,还可以使用氯乙烯、乙酸乙烯酯、苯乙烯、乙烯基醚、丁二烯、异戊二烯、乙烯基磺酸钠等单体作为共聚成分。需要说明的是,为了提高涂膜的功能性,优选在丙烯酸类聚合物中包含丙烯酸盐成分、甲基丙烯酸盐成分、丙烯酸成分、丙烯酰胺成分、丙烯酸2-羟基乙酯成分、N-羟甲基丙烯酰胺成分等亲水性成分作为共聚成分。另外,也可以是在分子侧链具有官能团的共聚物。另外,该丙烯酸系聚合物也可以使用甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯这样的硬质成分作为主成分、并使丙烯酸酯这样的软质成分作为共聚成分进行共聚而得到。

[0107] <用于涂布层的丙烯酸类接枝共聚聚酯树脂>

[0108] 作为涂布层(C),可以使用丙烯酸类接枝共聚聚酯树脂,在本发明中,丙烯酸类接枝共聚聚酯水性分散体作为优选的一例而举出。其包含接枝化聚酯的粒子、和水、水性溶剂或有机溶剂,呈现半透明~乳白色的外观。该接枝化聚酯具有:包含聚酯的主链、和由包含具有亲水性基团的自由基聚合性单体的自由基聚合性单体的聚合物形成的接枝部分(侧链)。

[0109] 丙烯酸类接枝共聚聚酯水性分散体中的接枝化聚酯粒子通过激光散射法进行测定而得到平均粒径为500nm以下、优选为10nm~500nm、进一步优选为10nm~300nm。若平均粒径超过500nm,则涂布后的涂膜强度降低。

[0110] 丙烯酸类接枝共聚聚酯水性分散体中的丙烯酸类接枝共聚聚酯粒子的含量通常为1质量%~50质量%,优选为3质量%~30质量%。

[0111] 可用于本发明的丙烯酸类接枝共聚聚酯水性分散体中的粒子在水性分散介质中可以成为以聚酯主链作为芯的芯-壳结构。

[0112] 由上述丙烯酸类接枝共聚聚酯水性分散体得到的涂布膜与聚酰胺膜的粘接性非常优异。此外,抗粘连性非常优异,因此,在玻璃化转变温度比较低的膜基材中也可以使用而没有问题。另外,在制成层叠体的情况下,与将印刷油墨、密封层层叠时使用的粘接剂的粘接性也非常良好。得到的层叠膜(也称为层压膜)在蒸煮处理、沸水处理中的耐久性可以显著地提高。此外,若使用共聚聚酯水性分散体中的接枝化聚酯的玻璃化转变温度为30℃以下、优选为10℃以下这样的柔软的接枝化聚酯,则层叠体的耐久性进一步提高。

[0113] (丙烯酸类接枝共聚聚酯的聚酯主链)

[0114] 在本发明中可以作为接枝化聚酯的主链使用的聚酯适合为至少由二羧酸成分和二醇成分合成的饱和或不饱和聚酯,得到的聚酯可以为1种聚合物或2种以上聚合物的混合物。而且,优选原本其本身不在水中分散或溶解的聚酯。可用于本发明的聚酯的重均分子量为5000~100000,优选为5000~50000。若重均分子量小于5000,则干燥涂膜的后加工性等涂膜物性降低。此外,若重均分子量小于5000,则成为主链的聚酯本身容易在水中溶化,因此,所形成的接枝化聚酯无法形成后述的芯-壳结构。若聚酯的重均分子量超过100000,则水分散化变得困难。从水分散化的观点考虑,优选为100000以下。玻璃化转变温度为30℃以下,优选为10℃以下。

[0115] 作为上述二羧酸成分,优选包含至少1种芳香族二羧酸、至少1种脂肪族和/或脂环族二羧酸、及至少1种具有自由基聚合性不饱和双键的二羧酸的二羧酸混合物。

[0116] 作为芳香族二羧酸,可以使用对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二甲酸、联

苯二甲酸等。此外,根据需要,也可以使用间苯二甲酸-5-磺酸钠。

[0117] 作为脂肪族二羧酸,可以使用丁二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、二聚酸、它们的酸酐等。

[0118] 作为脂环族二羧酸,可以使用1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、它们的酸酐等。

[0119] 作为含有自由基聚合性不饱和双键的二羧酸,可使用作为 α,β -不饱和二羧酸类的富马酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、柠康酸、作为含有不饱和双键的脂环族二羧酸的2,5-降冰片烯二羧酸酐、四氢邻苯二甲酸酐等。这些之中,优选富马酸、马来酸及2,5-降冰片烯二羧酸(内型-双环-(2,2,1)-5-庚烯-2,3-二羧酸)。

[0120] 上述二醇成分包含碳原子数2~10的脂肪族二醇、碳原子数6~12的脂环族二醇、及含醚键二醇中的至少1种。

[0121] 作为碳原子数2~10的脂肪族二醇,可以使用乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,9-壬二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇等。

[0122] 作为碳原子数6~12的脂环族二醇,可以使用1,4-环己烷二甲醇等。

[0123] 作为含醚键二醇,可以使用二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、以及对双酚类的2个酚羟基分别加成1摩尔~几摩尔的环氧乙烷或环氧丙烷而得到的二醇类、例如2,2-双(4-羟基乙氧基苯基)丙烷等。聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇根据需要也可以使用。

[0124] 除了上述二羧酸成分及二醇成分以外,还可以使3官能性以上的多羧酸和/或多元醇进行共聚。

[0125] 作为3官能以上的多羧酸,可以使用偏苯三酸(酐)、均苯四酸(酐)、二苯甲酮四羧酸(酐)、均苯三酸、乙二醇双(脱水偏苯三酸酯)、甘油三(脱水偏苯三酸酯)等。

[0126] 作为3官能性以上的多元醇,可以使用甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。

[0127] 相对于包含上述二羧酸成分的全部多羧酸成分或包含上述二醇成分的全部多元醇成分,3官能性以上的多羧酸和/或多元醇可以在0~5摩尔%、优选为0~3摩尔%的范围使用。

[0128] (丙烯酸类接枝共聚聚酯的接枝部分)

[0129] 可用于本发明的接枝化聚酯的接枝部分可以是源自包含至少1种具有亲水性基团、或者具有之后可以变化成亲水性基团的基团的自由基聚合性单体的单体混合物的聚合物。

[0130] 构成接枝部分的聚合物的重均分子量为500~50000,优选为4000~50000。在重均分子量小于500的情况下,接枝化率降低,因此,对聚酯的亲水性赋予变得无法充分地行,而且一般而言,难以将接枝部分的重均分子量控制为小于500。接枝部分形成分散粒子的水合层。为了使粒子具有充分厚度的水合层,得到稳定的分散体,源自自由基聚合性单体的接枝部分的重均分子量为500以上是理想的。自由基聚合性单体的接枝部分的重均分子量的上限从溶液聚合中的聚合性方面考虑,如上所述,优选为50000。该范围内的分子量的控制可以通过适当选择聚合引发剂量、单体滴加时间、聚合时间、反应溶剂、及单体组成、并根据需要适宜组合链转移剂、阻聚剂而进行。玻璃化转变温度为30℃以下,优选为10℃以下。

[0131] 作为自由基聚合性单体所具有的亲水性基团,可以使用羧基、羟基、磺酸基、酰胺基、季铵盐、磷酸基等。作为可以变化成亲水性基团的基团,可使用酸酐、缩水甘油基、氯基等。可以利用通过接枝化而导入至聚酯的亲水性基团来控制接枝化聚酯在水中的分散性。上述亲水性基团中,羧基由于可以使用在本技术领域中公知的酸值正确地决定其对接枝化聚酯的导入量,因此,在控制接枝化聚酯在水中的分散性的方面是优选的。

[0132] 作为含羧基自由基聚合性单体,有丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸等,此外,可以使用与水/胺接触而容易地产生羧酸的马来酸酐、衣康酸酐、甲基丙烯酸酐等。优选的含羧基自由基聚合性单体为丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐及马来酸酐。

[0133] 除了上述含亲水性基团自由基聚合性单体以外,还优选使至少1种不含亲水性基团的自由基聚合性单体进行共聚。在仅为含亲水性基团单体的情况下,对聚酯主链的接枝化无法顺利地发生,难以得到良好的共聚聚酯水性分散体。通过使至少1种不含亲水性基团的自由基聚合性单体进行共聚,才可以进行效率高的接枝化。

[0134] 作为不含亲水性基团的自由基聚合性单体,可使用具有烯属不饱和键且不含如上所述的亲水性基团的单体中的1种或1种以上的组合。作为这样的单体,可举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸羟基丙酯等丙烯酸酯;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯等甲基丙烯酸酯;丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺等丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物;丙烯腈、甲基丙烯腈等腈类;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等乙烯基酯类;乙烯基甲醚、乙烯基乙醚、乙烯基异丁醚等乙烯基醚类;乙烯基甲基酮、乙烯基己基酮、甲基异丙烯基酮等乙烯基酮类;N-乙基吡咯、N-乙基咪唑、N-乙基吡咯烷酮等N-乙基化合物;氯乙烯、偏氯乙烯、溴乙烯、氟乙烯等卤乙烯类;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘类等芳香族乙烯基化合物。这些单体可以单独使用或者组合2种以上使用。

[0135] 含亲水性基团单体与不含亲水性基团的单体的使用比率可以考虑导入至接枝化聚酯的亲水性基团的量而决定,通常以质量比(含亲水性基团单体:不含亲水性基团的单体)计为95:5~5:95、优选为90:10~10:90、进一步优选为80:20~40:60的范围。

[0136] 在使用含羧基单体作为含亲水性基团单体的情况下,接枝化聚酯的总酸值为600~4000eq./ 10^6 g,优选为700~3000eq./ 10^6 g,最优选为800~2500eq./ 10^6 g。在酸值为600eq./ 10^6 g以下的情况下,使接枝化聚酯分散于水中时难以得到粒径小的共聚聚酯水性分散体,此外,共聚聚酯水性分散体的分散稳定性降低。在酸值为4000eq./ 10^6 g以上的情况下,由共聚聚酯水性分散体形成的易粘接层的耐水性变低。

[0137] 丙烯酸类接枝共聚聚酯中的聚酯主链与接枝部分的质量比(聚酯:自由基聚合性单体)为40:60~95:5、优选为55:45~93:7、进一步优选为60:40~90:10的范围。

[0138] 在聚酯主链的质量比率为40质量%以下的情况下,无法充分地发挥以上说明的母体聚酯的优异的性能、即高加工性、优异的耐水性、对各种基材的优异的密合性,相反会附加丙烯酸类树脂的不理想的性能、即低的加工性、光泽、耐水性等。在聚酯的质量比率为95质量%以上的情况下,对接枝化聚酯赋予亲水性的接枝部分的亲水性基团量不足,无法得到良好的水性分散体。

[0139] <添加于涂布液中的交联剂>

[0140] 上述涂布液可以直接作为形成涂布层的涂布剂使用,也可以通过进一步配合交联剂(固化用树脂),进行固化,从而对涂布层赋予高度的耐水性。

[0141] 作为交联剂,可以使用烷基化酚类、甲酚类等与甲醛的缩合物的酚醛树脂;脲、三聚氰胺、苯代胍胺等与甲醛的加成物、包含该加成物和碳原子数为1~6的醇的烷基醚化合物等氨基树脂;多官能环氧化合物;多官能异氰酸酯化合物;封端异氰酸酯化合物;多官能氮丙啶化合物;噁唑啉化合物等。

[0142] 在用于本发明的涂布层中,在不损害本发明的效果的范围内,为了赋予抗静电性、滑动性,还可以含有抗静电剂、无机润滑剂、有机润滑剂等添加剂。在将抗静电剂、无机润滑剂、有机润滑剂等涂布于膜表面的情况下,为了防止这些添加剂脱离,优选在涂布层中含有这些添加剂。

[0143] 作为为了形成涂布层而将涂布剂涂布于聚酰胺膜基材的方法,可以使用凹印方式、反向方式、模具方式、棒方式、浸渍方式等公知的涂布方式。

[0144] 涂布剂的涂布量相对于双轴拉伸后的聚酰胺膜以固体成分计为 $0.01 \sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 。优选以成为 $0.04 \sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ 的方式进行涂布。若涂布量成为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以下,则无法得到涂布层与其他层的充分的粘接强度。若成为 $3\text{g}/\text{m}^2$ 以上,则发生粘连,在实际使用上存在问题。

[0145] 涂布层可以如下所述地制备:在双轴拉伸聚酰胺膜基材上涂布涂布剂、或者在未拉伸或单轴拉伸后的聚酰胺膜基材上涂布涂布剂后,进行干燥,并根据需要进一步进行单轴拉伸或双轴拉伸后,进行热固定而制备。作为涂布剂涂布后的干燥温度,在 150°C 以上、优选在 200°C 以上进行干燥及热固定,由此,涂膜变得强固,易粘接层与聚酰胺膜基材的粘接性提高。

[0146] 在涂布后进行拉伸的情况下,为了不损害涂布膜的拉伸性,涂布后的干燥必须将涂布膜的水分率控制为 $0.1 \sim 2\%$ 的范围。通过在拉伸后在 200°C 以上进行干燥及热固定,从而涂膜变得强固,涂布层与聚酰胺膜基材的粘接性大幅提高。

[0147] [无机薄膜层(D)]

[0148] 对于本发明的双轴拉伸聚酰胺膜,通过在膜的至少一面设置无机薄膜层,从而可以赋予气体阻隔性。

[0149] 对本发明的实施方式的无机薄膜层及其形成方法进行说明。

[0150] 无机薄膜层是包含金属或无机氧化物的薄膜。形成无机薄膜层的材料只要是能够形成薄膜的材料,就没有特别限制,从透明性和气体阻隔性的观点考虑,可优选出氧化硅(silica)、氧化铝(alumina)、氧化硅与氧化铝的混合物等无机氧化物。特别是从兼顾无机薄膜层的柔软性和致密性的方面考虑,优选氧化硅与氧化铝的复合氧化物。在该复合氧化物中,对于氧化硅与氧化铝的混合比而言,以金属分的质量比计,A1优选为 $20 \sim 70$ 质量%的范围。若A1浓度小于 20 质量%,则存在水蒸气阻隔性变低的情况。另一方面,若超过 70 质量%,则存在无机薄膜层变硬的倾向,印刷、层压之类的二次加工时,有时膜被破坏而气体阻隔性降低。需要说明的是,这里所述的氧化硅是指 SiO 、 SiO_2 等各种硅氧化物或它们的混合物,氧化铝是指 AlO 、 Al_2O_3 等各种铝氧化物或它们的混合物。

[0151] 无机薄膜层的膜厚通常为 $1 \sim 100\text{nm}$,优选为 $5 \sim 50\text{nm}$ 。若无机薄膜层的膜厚小于 1nm ,则存在变得难以得到令人满意的气体阻隔性的情况,另一方面,即使超过 100nm 而过度

增厚,也无法得到与此相当的气体阻隔性的提高效果,从耐弯曲性、制造成本的方面考虑反而变得不利。

[0152] 作为形成无机薄膜层的方法,没有特别限制,例如适宜采用真空蒸镀法、溅射法、离子镀法等物理蒸镀法(PVD法)、或化学蒸镀法(CVD法)等公知的蒸镀法即可。以下,以氧化硅/氧化铝系薄膜为例对形成无机薄膜层的典型方法进行说明。例如,在采用真空蒸镀法的情况下,作为蒸镀原料,优选使用 SiO_2 与 Al_2O_3 的混合物、或 SiO_2 与Al的混合物等。作为这些蒸镀原料,通常使用粒子,此时,各粒子的大小为蒸镀时的压力不会变化的程度的大小是理想,优选的粒径为1mm~5mm。加热可以采用电阻加热、高频感应加热、电子束加热、激光加热等方式。另外,也可以采用作为反应气体的氧气、氮气、氢气、氩气、二氧化碳、水蒸气等的导入、臭氧添加、使用了离子辅助等方法的反应性蒸镀。此外,也可以对被蒸镀体(供于蒸镀的层叠膜)施加偏压、对被蒸镀体进行加热或冷却等任意地变更成膜条件。这样的蒸镀材料、反应气体、被蒸镀体的偏压、加热/冷却等在采用溅射法、CVD法的情况下也可以同样地进行变更。

[0153] [层叠有密封膜的层叠膜]

[0154] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜被加工成层叠有密封膜等的层叠膜,然后被加工成包装袋。作为密封膜,可举出未拉伸线性低密度聚乙烯(LLDPE)膜、未拉伸聚丙烯(CPP)膜、乙烯-乙醇共聚树脂(EVOH)膜等。

[0155] 作为本发明的层叠膜的层构成的例子,例如可举出:ONY/粘接剂/LLDPE、ONY/粘接剂/CPP、ONY/粘接剂/Al/粘接剂/CPP、ONY/粘接剂/Al/粘接剂/LLDPE、ONY/PE/Al/粘接剂/LLDPE、ONY/粘接剂/Al/PE/LLDPE、PET/粘接剂/ONY/粘接剂/LLDPE、PET/粘接剂/ONY/PE/LLDPE、PET/粘接剂/ONY/粘接剂/Al/粘接剂/LLDPE、PET/粘接剂/Al/粘接剂/ONY/粘接剂/LLDPE、PET/粘接剂/Al/粘接剂/ONY/PE/LLDPE、PET/PE/Al/PE/ONY/PE/LLDPE、PET/粘接剂/ONY/粘接剂/CPP、PET/粘接剂/ONY/粘接剂/Al/粘接剂/CPP、PET/粘接剂/Al/粘接剂/ONY/粘接剂/CPP、ONY/粘接剂/PET/粘接剂/LLDPE、ONY/粘接剂/PET/PE/LLDPE、ONY/粘接剂/PET/粘接剂/CPP、ONY/粘接剂/Al/粘接剂/PET/粘接剂/LLDPE、ONY/粘接剂/Al/粘接剂/PET/PE/LLDPE、ONY/PE/LLDPE、ONY/PE/CPP、ONY/PE/Al/PE、ONY/PE/Al/PE/LLDPE、OPP/粘接剂/ONY/粘接剂/LLDPE、ONY/粘接剂/EVOH/粘接剂/LLDPE、ONY/粘接剂/EVOH/粘接剂/CPP、ONY/粘接剂/铝蒸镀PET/粘接剂/LLDPE、ONY/粘接剂/铝蒸镀PET/粘接剂/ONY/粘接剂/LLDPE、ONY/粘接剂/铝蒸镀PET/PE/LLDPE、ONY/PE/铝蒸镀PET/PE/LLDPE、ONY/粘接剂/铝蒸镀PET/粘接剂/CPP、PET/粘接剂/铝蒸镀PET/粘接剂/ONY/粘接剂/LLDPE、CPP/粘接剂/ONY/粘接剂/LLDPE、ONY/粘接剂/铝蒸镀LLDPE、ONY/粘接剂/铝蒸镀CPP等。

[0156] 需要说明的是,用于上述层构成的各简称如下所述。

[0157] /:表示层的交界。

[0158] ONY:双轴拉伸聚酰胺膜、或具有涂布层的双轴拉伸聚酯膜

[0159] PET:拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜

[0160] LLDPE:未拉伸线性低密度聚乙烯膜

[0161] CPP:未拉伸聚丙烯膜

[0162] OPP:拉伸聚丙烯膜

[0163] PE:挤出层压或未拉伸的低密度聚乙烯膜

[0164] Al: 铝箔

[0165] EVOH: 乙烯-乙烯醇共聚树脂

[0166] 粘接剂: 使膜彼此粘接的粘接剂层

[0167] 铝蒸镀: 表示蒸镀有铝。

[0168] 作为使用了本发明的具有无机薄膜层 (D) 的双轴拉伸聚酰胺膜的层叠膜的层构成的例子, 例如可举出: ONY/无机薄膜层/粘接剂/CPP、PET/粘接剂/ONY/无机薄膜层/粘接剂/LLDPE、PET/粘接剂/ONY/无机薄膜层/PE/LLDPE、PET/粘接剂/ONY/无机薄膜层/粘接剂/CPP、ONY/无机薄膜层/粘接剂/PET/粘接剂/LLDPE、ONY/无机薄膜层/粘接剂/PET/PE/LLDPE、ONY/无机薄膜层/粘接剂/PET/粘接剂/CPP、ONY/无机薄膜层/PE/LLDPE、ONY/无机薄膜层/PE/CPP、OPP/粘接剂/ONY/无机薄膜层/粘接剂/LLDPE、ONY/无机薄膜层/粘接剂/EVOH/粘接剂/LLDPE、ONY/无机薄膜层/粘接剂/EVOH/粘接剂/CPP、CPP/粘接剂/ONY/无机薄膜层/粘接剂/LLDPE等。

[0169] 需要说明的是, 用于上述层构成的各简称如下所述。

[0170] /: 表示层的交界。

[0171] ONY/无机薄膜层: 具有无机薄膜层 (D) 的双轴拉伸聚酰胺膜

[0172] PET: 拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜

[0173] LLDPE: 未拉伸线性低密度聚乙烯膜

[0174] CPP: 未拉伸聚丙烯膜

[0175] OPP: 拉伸聚丙烯膜

[0176] PE: 挤出层压或未拉伸的低密度聚乙烯膜

[0177] EVOH: 乙烯-乙烯醇共聚树脂

[0178] 粘接剂: 使膜彼此粘接的粘接剂层。

[0179] 实施例

[0180] 接下来, 通过实施例进一步详细说明本发明, 但本发明不限于以下的实施例。需要说明的是, 膜的评价通过以下的测定方法进行。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。

[0181] (1) 膜的雾度值

[0182] 使用(株) 东洋精机制作所公司制的直读雾度计, 依据JIS-K-7105来测定。

[0183] (2) 膜的厚度

[0184] 沿膜的TD方向进行10等分(对于宽度窄的膜, 等分为如下宽度、即能够确保可测定厚度的宽度的宽度), 将沿MD方向为100mm的膜重叠10片并进行切取, 在温度23℃、相对湿度65%的环境下调节2小时以上。以TESTER产业制厚度测定器测定各个样品的中央的厚度, 将其平均值作为厚度。

[0185] (3) 膜的生物质度测定

[0186] 所得的膜生物质度利用ASTM D6866-16Method B(AMS)所示的放射性碳(C14)测定来进行。

[0187] (4) 膜的热收缩率

[0188] 除了设为试验温度160℃、加热时间10分钟以外, 依据JIS C2318中记载的尺寸变化试验法并通过下述式来测定热收缩率。

[0189] 热收缩率 = [(处理前的长度 - 处理后的长度) / 处理前的长度] × 100 (%)

[0190] (5) 膜的冲击强度

[0191] 使用(株)东洋精机制作所制的膜冲击试验机来测定。测定值换算为每15 μm 厚度并由J(焦耳)/15 μm 表示。

[0192] (6) 膜的动摩擦系数

[0193] 依据JIS-C2151,通过下述条件评价膜卷外表面彼此的动摩擦系数。需要说明的是,在试验片的大小为宽度130mm、长度250mm、试验速度为150mm/分钟的条件下进行。

[0194] (7) 膜的穿刺强度

[0195] 依据食品卫生法中的“食品、添加物等标准基准第3:器具及容器包装”(昭和57年厚生省公告第20号)的“2.强度等试验法”进行测定。将前端部直径0.7mm的针以穿刺速度50mm/分穿刺膜,测定针贯穿膜时的强度并作为穿刺强度。测定在常温(23 $^{\circ}\text{C}$)下进行,将用所得到的膜的穿刺强度(单位为N)除以膜的实际厚度而得到的数值作为穿刺强度(单位N/ μm)。

[0196] (8) 膜的面取向度

[0197] 样品从膜的宽度方向的中央位置获得。对于样品,通过JIS K 7142-1996 A法,将钠D线作为光源,并通过阿贝折射计测定膜长度方向的折射率(n_x)、宽度方向的折射率(n_y),通过式(1)的计算式计算出面取向系数。

[0198] 面取向系数(ΔP) = $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ (1)

[0199] (9) 膜的弹性模量

[0200] 将所得到的双轴拉伸聚酰胺膜在调整为23度、50%RH的室内静置2小时,然后裁切为在膜的MD、TD的测定方向上为150mm(标距100mm)、在相对于测定方向垂直的方向上为15mm的长条状,得到样品。使用安装有1kN的负载传感器和样品的拉伸试验机(岛津制作所制AG-1),以试验速度200mm/min实施拉伸试验。根据所得到的负载-伸长率曲线的梯度计算出弹性模量。以样品数3进行测定,计算出各平均值。

[0201] (10) 膜的耐弯曲针孔性

[0202] 使用理学工业公司制的Ge1bo扭曲试验仪,通过下述方法测定弯曲疲劳针孔数。

[0203] 将聚酯系粘接剂涂布于实施例制作的膜后,干式层压厚度40 μm 的线性低密度聚乙烯膜(L-LDPE膜:东洋纺株式会社制、L4102),在40 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下进行熟化3天而制成层压膜。将所得的层压膜裁切为12英寸×8英寸,制成直径3.5英寸的圆筒状,将圆筒状膜的一端固定于Ge1bo扭曲试验仪的固定头侧,将另一端固定于可动头侧,将初始的夹持间隔设为7英寸。将弯曲疲劳以40次/分钟的速度进行1000次,计数层压膜所产生的针孔数,该弯曲疲劳为:在行程(日文:ストローク)最初的3.5英寸给予440度的扭转,其后2.5英寸以直线水平运动来做完总行程。需要说明的是,测定在1 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下进行。以试验膜的L-LDPE膜侧作为下表面而置于滤纸(ADVANTEC、No.50)上,用Cellotape(注册商标)固定4个角。将墨液(将PILOT制墨液(产品编号INK-350-蓝)以纯水稀释5倍后的墨液)涂布在试验膜上,使用橡胶辊使其在一个面延展。将不需要的墨液擦除后,移除试验膜,测量附着于滤纸的墨液的点的数量。

[0204] (11) 膜的耐摩擦针孔性

[0205] 使用坚牢度试验机(东洋精机制作所),通过下述方法进行摩擦试验,测定针孔产

生距离。

[0206] 将与在上述耐弯曲针孔性评价中制作的层压膜同样的层压膜折叠两折(日文:四つ折り)而制作使角尖锐的试验样品,利用坚牢度试验机,在振幅:25cm、振幅速度:30次/分钟、加重:100g重量的条件下对瓦楞纸内表面进行擦蹭。瓦楞纸使用了K280×P180×K210(AF)=(表面材料衬垫×中芯材料×背面材料衬垫(瓦楞(日文:フルート)的种类)。

[0207] 针孔产生距离依据以下的步骤来算出。针孔产生距离越长,耐摩擦针孔性越优异。

[0208] 首先,以振幅100次距离2500cm进行摩擦试验。在未产生针孔的情况下,增加振幅次数20次距离500cm而进行摩擦试验。另外,在未产生针孔的情况下,进一步增加振幅次数20次距离500cm而进行摩擦试验。重复该操作,对产生了针孔的距离处标注×并设为水准1。在以振幅100次距离2500cm而产生了针孔的情况下,减少振幅次数20次距离500cm而进行摩擦试验。另外,在产生了针孔的情况下,进一步减少振幅次数20次距离500cm而进行摩擦试验。重复该操作,对未产生针孔的距离标注○并设为水准1。

[0209] 接下来,作为水准2,在水准1中最后为○的情况下,增加振幅次数20次而进行摩擦试验,若未产生针孔则标注○,若产生了针孔则标注×。在水准1中最后为×的情况下,减少振幅次数20次而进行摩擦试验,若未产生针孔则标注○,若产生了针孔则标注×。

[0210] 此外,作为水准3~20,在前次的水准中为○的情况下,增加振幅次数20次而进行摩擦试验,若未产生针孔则标注○,若产生了针孔则标注×。在前次的水准中为×的情况下,减少振幅次数20次而进行摩擦试验,若未产生针孔则标注○,若产生了针孔则标注×。重复该操作,对水准3~20标注○或×。

[0211] 例如,得到了如表1的结果。以表1为例来说明针孔产生距离的求得方法。

[0212] 计数各距离的○和×的试验数。

[0213] 将试验次数最多的距离设为中央值,将系数设为零。在距离比中央值长的情况下,每500cm将系数设为+1、+2、+3.....,在距离比中央值短的情况下,每500cm将系数设为-1、-2、-3.....。

[0214] 在水准1至水准20的全部试验中,将未产生孔的试验数与产生了孔的试验数进行比较,对于以下的A及B的情况,利用各式算出摩擦针孔产生距离。

[0215] A:在全部的试验中,未产生孔的试验数为产生了孔的试验数以上的情况

[0216] 摩擦针孔产生距离=中央值+500×(Σ(系数×未产生孔的试验数)/未产生孔的试验数)+1/2)

[0217] B:在全部的试验中,未产生孔的试验数小于产生了孔的试验数的情况

[0218] 摩擦针孔产生距离=中央值+500×(Σ(系数×产生了孔的试验数)/产生了孔的试验数)-1/2)

[0219] [表1]

[0220]

A: 在全厚试验中,未产生孔的试验数(O)为产生了孔的试验数(x)以上的情况
 参照针孔产生距离=中央值+500*(Σ(系数×未产生孔的试验数)/未产生孔的试验数)+1/2)
 参照针孔产生距离=3500+(4/10+1/2)=3550

张幅 次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	O的 个数	x的 个数	系数	个数 *系数	
180																									
160						x		x												x	0	6	1	0	
140	x		x						x												6	4	0	0	
120																					4	0	-1	-4	
100																									
																					合计	10	10	A	-4

B: 在全厚试验中,未产生孔的试验数(O)小于产生了孔的试验数(x)的情况
 参照针孔产生距离=中央值+500*(Σ(系数×产生了孔的试验数)/产生了孔的试验数)-1/2)
 参照针孔产生距离=3000+(3/11+1/2)=2886

张幅 次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	O的 个数	x的 个数	系数	个数 *系数	
160																									
140						x		x														4	1	4	
120	x		x						x												4	6	0	0	
100																					5	1	-1	-1	
80																									
																					合计	9	11	B	3

[0221] (12) 与聚乙烯系密封材料的层压强度

[0222] 将与耐弯曲针孔性评价的说明中记载的方法同样地操作而制作的层压膜切断成宽度15mm×长度200mm的长条状,将层压膜的一端在双轴拉伸聚酰胺膜与线性低密度聚乙

烯膜的界面处进行剥离,使用(株式会社岛津制作所制、AUTOGRAPH),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,沿MD方向和TD方向分别测定3次层压强度,以它们的平均值进行评价。

[0223] (13)耐水层压强度(水附着条件下的层压强度)

[0224] 测定(12)的层压强度时,一边用滴管在上述长条状层压膜的剥离界面滴水一边测定层压强度。在MD方向和TD方向上分别测定3次,以平均值进行评价。

[0225] (13)在模唇出口处生成的热劣化物的产生周期

[0226] 进行模唇的清洁后,开始膜的制膜,观察直到在模唇产生热劣化物为止的时间。

[0227] A:36小时以上的制膜也未产生热劣化物,没有异物附着于膜。

[0228] B:在24小时~36小时之间,热劣化物附着于模唇。

[0229] C:在24小时以内,热劣化物附着于模唇,膜产生异物。

[0230] (14)原料聚酰胺的相对粘度

[0231] 将0.25g的聚酰胺在25ml的容量瓶中利用96%硫酸进行溶解而达到1.0g/dl的浓度,对所得的聚酰胺溶液在20℃测定相对粘度。

[0232] (15)原料聚酰胺的熔点

[0233] 依据JIS K7121,使用Seiko Instruments公司制、SSC5200型差示扫描量热测定器,在氮气气氛中,在试样重量:10mg、升温起始温度:30℃、升温速度:20℃/分钟的条件下进行测定,求出吸热峰温度(Tmp)并作为熔点。

[0234] [实施例1-1]

[0235] 使用包含2台挤出机和380mm宽的共挤出T模的装置,通过供料头法按照功能层(B层)/基材层(A层)/功能层(B层)的构成进行层叠,从T模将下述树脂组合物的熔融树脂挤出成膜状,流延于温度调节为20℃的冷却辊使其静电密合,得到厚度200μm的未拉伸膜。

[0236] 基材层(A层)和功能层(B层)的树脂组合物如下所述。

[0237] 构成基材层(A层)的树脂组合物:包含聚酰胺6(东洋纺株式会社制、相对粘度2.8、熔点220℃)89.5质量份、及聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(BASF公司制商品名“Ecoflex”)、玻璃化转变温度-31.3℃、熔点120℃)10.5质量份的聚酰胺树脂组合物。

[0238] 构成功能层(B层)的树脂组合物:包含聚酰胺6(东洋纺株式会社制、相对粘度2.8、熔点220℃)95质量份、及聚酰胺MXD6(三菱瓦斯化学株式会社制、相对粘度2.1、熔点237℃)5.0质量份、多孔二氧化硅微粒(FUJI SILYSIA CHEMICAL株式会社制、平均粒径2.0μm、细孔容积1.6ml/g)0.54质量份及脂肪酸双酰胺(共荣社化学株式会社制亚乙基双硬脂酸酰胺)0.15质量份的树脂组合物。

[0239] 需要说明的是,以双轴拉伸聚酰胺膜的合计厚度成为15μm、基材层(A层)的厚度成为9μm、功能层(B层)的厚度在表背两面分别各成为3μm的方式,调整供料头的构成和挤出机的排出量。

[0240] 将所得的未拉伸膜导入至辊式拉伸机,利用辊的周速差,在80℃沿MD方向拉伸1.73倍后,在70℃进一步拉伸1.85倍。接着,将该单轴拉伸膜连续地导入拉幅机式拉伸机,在110℃预热后,沿TD方向在120℃拉伸1.2倍,在130℃拉伸1.7倍,在160℃拉伸2.0倍,在218℃进行热固定处理后,在218℃进行7%缓和处理,接着对与线性低密度聚乙烯膜进行干式层压的那一侧的表面进行电晕放电处理,得到双轴拉伸聚酰胺膜。将所得的双轴拉伸膜

的评价结果示出于表2。

[0241] [实施例1-2~1-11]

[0242] 将基材层(A层)和功能层(B层)的树脂组合物、热固定温度等制膜条件如表2所示地进行变更,通过与实施例1同样的方法得到双轴拉伸膜。将所得的双轴拉伸膜的评价结果示于表2。

[0243] 需要说明的是,脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂分别使用了以下树脂。

[0244] • PBAT:聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯(BASF公司制、Ecoflex)

[0245] • PBS:聚丁二酸丁二醇酯(昭和高分子(株)制、BIONOLLE 1001)

[0246] • PBSA:聚丁二酸-己二酸丁二醇酯(昭和高分子(株)制、BIONOLLE 3001)

[0247] • PAE:聚酰胺弹性体(Arkema公司制、尼龙12/聚四亚甲基二醇共聚物、Pebax SA01)

[0248] • PEE:马来酸酐改性聚酯弹性体(三菱化学(株)制、TEFABLOC)

[0249] 另外,至少原料的一部分源自生物质的聚酰胺树脂分别使用了以下树脂。

[0250] • 聚酰胺11:(集盛公司制、相对粘度2.5、熔点186℃、生物质度100%)

[0251] • 聚酰胺410:(DSM公司制、ECOPaXX Q150-E、熔点250℃、生物质度70%)

[0252] • 聚酰胺610:(Arkema公司制、RilsanS SMN0、熔点222℃、生物质度63%)

[0253] • 聚酰胺1010:(Arkema公司制、RilsanT TMN0、熔点202℃、生物质度100%)

[0254] [表2A]

[0255]

		单位	实施例						
			1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
A层组成	聚酰胺6	质量份	90	92	92	99	80	90	90
	脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂	—	PBAT	PBAT	PBAT	PBAT	PBAT	PBS	PBSA
B层组成	聚酰胺6	质量份	10.5	8	8	1	20	10	10
	聚酰胺MXD6	质量份	89	89	89	89	89	89	89
	微粒	质量份	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
整体厚度	μm	15	15	15	15	15	15	15	
基材层厚度	μm	9	9	12	12	12	12	12	
层叠构成	—	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	
MD拉伸温度	℃	80	80	80	80	80	80	80	
MD拉伸倍率	—	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	
TD拉伸温度	℃	130	130	130	130	130	130	130	
TD拉伸倍率	—	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
TD热固定温度	℃	218	218	218	218	218	218	218	
TD松弛温度	℃	218	218	218	218	218	218	218	
TD松弛率	%	7	7	7	7	7	7	7	
雾度	%	1.7	1.5	1.7	1.4	2.8	1.8	1.8	
生物质度	%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.0	0.0	
拉伸模量	MD	GPa	2.5	2.3	2.4	2.7	2.2	2.5	2.5
	TD	GPa	1.5	1.6	1.5	1.6	1.3	1.4	1.5
动摩擦系数	—	0.60	0.60	0.60	0.70	0.60	0.50	0.60	
冲击强度	J/15μm	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4	1.4	
穿刺强度	N/15μm	12.0	12.0	12.4	12.5	11.5	12.1	12.2	
面取向系数	—	0.061	0.062	0.061	0.062	0.061	0.061	0.061	
耐弯曲针孔性	个	1	1	1	2	0	1	1	
耐摩擦针孔性	cm	5000	5400	4200	5300	3200	4800	4200	
热收缩率	MD	%	1.3	1.4	1.2	1.3	1.2	1.4	1.2
	TD	%	1.7	1.6	1.5	1.6	1.5	1.5	1.6
层压强度	MD	N/mm	6.0	6.4	7.0	7.4	5.8	6.1	6.0
	TD	N/mm	5.0	6.2	6.7	6.1	4.9	5.1	5.2
热劣化物产生周期	—	A	A	A	A	A	A	A	

[0256] [表2B]

		单位	实施例				
			1-8	1-9	1-10	1-11	
A层组成	聚酰胺6	质量份	75	75	75	75	
	脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂	—	PBAT	PBAT	PBAT	PBAT	
		质量份	10.5	10.5	10.5	10.5	
	聚酰胺11	质量份	15	-	-	-	
	聚酰胺410	质量份	-	15	-	-	
	聚酰胺610	质量份	-	-	15	-	
	聚酰胺1010	质量份	-	-	-	15	
B层组成	聚酰胺6	质量份	89	89	89	89	
	聚酰胺MXD6	质量份	10	10	10	10	
	微粒	质量份	0.54	0.54	0.54	0.54	
	脂肪酸酰胺	质量份	0.15	0.15	0.15	0.15	
整体厚度		μm	15	15	15	15	
基材层厚度		μm	12	12	12	12	
层叠构成		—	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	
MD拉伸温度		°C	80	80	80	80	
MD拉伸倍率		—	3.2	3.2	3.2	3.2	
[0257]	TD拉伸温度		°C	130	130	130	130
	TD拉伸倍率		—	4.0	4.0	4.0	4.0
TD热固定温度		°C	218	218	218	218	
TD松弛温度		°C	218	218	218	218	
TD松弛率		%	7	7	7	7	
雾度		%	2.0	2.1	1.9	2.0	
生物物质		%	12.0	12.0	12.0	12.0	
拉伸模量	MD	GPa	2.4	2.5	2.4	2.5	
	TD	GPa	1.4	1.5	1.6	1.7	
动摩擦系数		—	0.70	0.50	0.60	0.70	
冲击强度		J/15μm	1.4	1.4	1.3	1.4	
穿刺强度		N/15μm	12.5	12.3	12.2	12.3	
面取向系数		—	0.060	0.060	0.060	0.060	
耐弯曲针孔性		个	0	0	0	0	
耐摩擦针孔性		cm	4800	5000	4900	4800	
热收缩率	MD	%	1.5	1.5	1.4	1.5	
	TD	%	1.7	1.6	1.5	1.6	
层压强度	MD	N/mm	5.8	5.9	5.8	5.8	
	TD	N/mm	4.8	4.9	4.9	4.8	
热劣化物产生周期		—	A	A	A	A	

[0258] 如表2所示, 实施例的膜得到了耐弯曲针孔性和耐摩擦针孔性这两者均良好的膜。另外, 雾度低, 透明性良好, 冲击强度、穿刺强度也强, 与密封膜的层压强度也高, 作为包装用膜是优异的。而且即使在长时间的制膜中, 在膜唇没有劣化物附着, 能够实现稳定的膜的制膜。

[0259] [比较例1]

[0260] 按照表3所示的树脂组合物及条件, 通过与实施例1-1同样的方法制作双轴拉伸聚酰胺膜。用于树脂组合物的原料与实施例1相同。需要说明的是, 关于比较例1-5, 通过以下的方法制作双轴拉伸聚酰胺膜。

[0261] [比较例1-5]

[0262] 使用包含1台挤出机和380mm宽的单层T模的装置,从T模将下述树脂组合物的熔融树脂挤出成膜状,流延于温度调节为20℃的冷却辊使其静电密合,得到了厚度180μm的未拉伸膜。

[0263] 构成层的树脂组合物:包含聚酰胺6(东洋纺株式会社制、相对粘度2.8、熔点220℃)97质量份、及马来酸酐改性聚酯弹性体(三菱化学公司制、Primalloy AP GQ131)3.0质量份的聚酰胺树脂组合物。多孔二氧化硅微粒(FUJI SILYSIA CHEMICAL株式会社制、平均粒径2.0μm、细孔容积1.6ml/g)0.09质量份。亚乙基双硬脂酸酰胺为300ppm。

[0264] 接下来,通过65℃的辊拉伸机将所得到的未拉伸膜纵向拉伸至3.0倍,接下来,通过110℃的气氛的拉幅机型拉伸机横向拉伸至4.0倍,进一步通过该拉幅机在210℃的气氛中进行热处理,制备厚度15μm的单层的聚酰胺系膜。

[0265] 将在比较例1中制作的双轴拉伸聚酰胺膜的物性及各种评价结果示于表3。

[0266] [表3]

		单位	比较例					
			1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	
A层组成	聚酰胺6	质量份	100	70	89.5	97	97	
	脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂	-	-	PBAT	PBAT	-	PEE	
		质量份	-	30	6	-	3	
B层组成	聚酰胺6	质量份	89	89	89	96	-	
	聚酰胺MXD6	质量份	10	10	10	0	-	
	聚酰胺弹性体	-	-	-	-	PAE	-	
		质量份	-	-	-	3	-	
	脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂	-	-	-	PBAT	-	-	
		质量份	-	-	6	-	-	
	微粒	质量份	0.54	0.54	0.54	0.54	-	
脂肪酸酰胺	质量份	0.15	0.15	0.15	0.15	-		
整体厚度		μm	15	15	15	15	15	
基材层厚度		μm	12	12	12	12	15	
层叠构成		-	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	单层	
MD拉伸温度		℃	80	80	80	80	65	
MD拉伸倍率		-	3.2	3.2	3.2	3.2	3.0	
[0267]	TD拉伸温度		℃	130	130	130	130	110
	TD拉伸倍率		-	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
TD热固定温度		℃	218	218	218	218	210	
TD松弛温度		℃	218	218	218	218	210	
TD松弛率		%	7	7	7	7	5	
雾度		%	1.4	4.2	2.0	1.3	3.0	
生物质度		%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
拉伸模量	MD	GPa	2.8	1.9	2.5	2.6	2.5	
	TD	GPa	1.7	1.6	1.6	1.6	1.6	
动摩擦系数		-	0.60	0.70	0.60	0.60	0.70	
冲击强度		J/15μm	1.3	1.0	1.3	1.3	1.3	
穿刺强度		N/15μm	12.5	9.2	12.0	10.0	12.9	
面取向系数		-	0.062	0.058	0.061	0.060	0.061	
耐弯曲针孔性		个	18	1	1	2	0	
耐摩擦针孔性		cm	6000	2500	2000	2500	2800	
热收缩率	MD	%	1.0	1.3	1.2	1.2	1.9	
	TD	%	1.8	1.6	1.5	1.4	2.5	
层压强度	MD	N/mm	7.5	6.0	5.5	5.8	4.3	
	TD	N/mm	6.0	5.0	2.0	2.4	1.6	
热劣化物产生周期		-	A	A	C	B	C	

[0268] 如表3所示,比较例1-1的不含改良耐弯曲针孔性的材料的双轴拉伸聚酰胺膜的耐弯曲针孔性差。比较例1-2由于改良耐弯曲针孔性的材料过多,因此,虽然耐弯曲针孔性优异,但是膜的雾度值高,而且膜冲击强度、穿刺强度、耐摩擦针孔性差。比较例1-3、1-4及1-5由于在表层侧也包含改良耐弯曲针孔性的材料,因而摩擦针孔性差。另外,发生了在挤出工序中的劣化物对模唇的附着。

[0269] [实施例2]

[0270] 使用在实施例1-1中制作的双轴拉伸聚酰胺膜来制作以下的(1)~(9)的构成的层叠体,使用(1)~(9)的层叠体来制作三边密封型及枕型的包装袋。能够制作外观良好且在掉落冲击试验中不易破裂的包装袋。

[0271] (1) 双轴拉伸聚酰胺膜层/印刷层/聚氨酯系粘接剂层/直链状低密度聚乙烯膜密封层。

- [0272] (2) 双轴拉伸聚酰胺膜层/印刷层/聚氨酯系粘接剂层/无拉伸聚丙烯膜密封层。
- [0273] (3) 双轴拉伸PET膜层/印刷层/聚氨酯系粘接剂层/双轴拉伸聚酰胺膜层/聚氨酯系粘接剂层/无拉伸聚丙烯膜密封层
- [0274] (4) 双轴拉伸PET膜层/印刷层/聚氨酯系粘接剂层/双轴拉伸聚酰胺膜层/聚氨酯系粘接剂层/直链状低密度聚乙烯膜密封层
- [0275] (5) 双轴拉伸聚酰胺膜层/增粘涂布层/无机薄膜层/无机薄膜保护层/印刷层/聚氨酯系粘接剂层/直链状低密度聚乙烯膜密封层
- [0276] (6) 直链状低密度聚乙烯膜密封层/聚氨酯系粘接剂层/双轴拉伸聚酰胺膜层/增粘涂布层/无机薄膜层/聚氨酯系粘接剂层/直链状低密度聚乙烯膜密封层
- [0277] (7) 直链状低密度聚乙烯膜层/聚氨酯系粘接剂层/双轴拉伸聚酰胺膜层/增粘涂布层/无机薄膜层/聚氨酯系粘接剂层/直链状低密度聚乙烯膜层/低密度聚乙烯/纸/低密度聚乙烯/直链状低密度聚乙烯膜密封层
- [0278] (8) 双轴拉伸聚酰胺膜层/增粘涂布层/无机薄膜层/无机薄膜保护层/印刷层/聚氨酯系粘接剂层/无拉伸聚丙烯膜密封层
- [0279] (9) 双轴拉伸PET膜层/无机薄膜层/无机薄膜保护层/印刷层/聚氨酯系粘接剂层/双轴拉伸聚酰胺膜层/聚氨酯系粘接剂层/易剥离型无拉伸聚丙烯膜密封层
- [0280] [实施例3] (具有涂布层的双轴拉伸聚酰胺膜)
- [0281] 使用包含2台挤出机和380mm宽的共挤出T模的装置,对于表4所示的树脂组合物,通过供料头法按照功能层(B层)/基材层(A层)/功能层(B层)的构成进行层叠,从T模将熔融树脂挤出成膜状,流延于温度调节为20℃的冷却辊使其静电密合,得到了厚度200 μm 的未拉伸膜。用于树脂组合物的原料与实施例1及比较例1相同。
- [0282] 将所得到的未拉伸膜导入至辊式拉伸机,利用辊的周速差在80℃沿MD方向拉伸1.73倍后,在70℃进一步拉伸1.85倍。接着,通过辊涂机在该单轴拉伸膜上涂布了下述的涂布液(A)后,用70℃的温风使其干燥。连续地将该单轴拉伸膜导入拉幅机式拉伸机,在110℃预热后,沿TD方向在120℃拉伸1.2倍,在130℃拉伸1.7倍,在160℃拉伸2.0倍,在218℃进行热固定处理后,在218℃进行7%缓和处理。接下来,对与线性低密度聚乙烯膜进行干式层压的那一侧的表面进行电晕放电处理,得到双轴拉伸聚酰胺膜。但是在实施例3-4中,使用了下述的涂布液(B):聚氨酯树脂的水性分散体作为涂布液。
- [0283] 将在实施例3中制作的双轴拉伸聚酰胺膜的物性及各种评价结果示于表4。
- [0284] [表4A]

[0285]

		单位	实施例							
			3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8
A层组成	聚酰胺6	质量份	90	92	92	92	99	80	90	90
	脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂	-	PBAT	PBAT	PBAT	PBAT	PBAT	PBAT	PBS	PBSA
	酯树脂	质量份	10	8	8	8	1	20	10	10
B层组成	聚酰胺6	质量份	89	89	89	89	89	89	89	89
	聚酰胺MXD6	质量份	10	10	10	10	10	10	10	10
	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
整体厚度		μm	15	15	15	15	15	15	15	15
基材层厚度		μm	9	9	12	12	12	12	12	12
层叠构成		-	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B
易粘接涂布层种类		-	A	A	A	B	A	A	A	A
易粘接涂布层涂布量		g/m ²	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
MD拉伸温度		℃	80	80	80	80	80	80	80	80
MD拉伸倍率		-	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
TD拉伸温度		℃	130	130	130	130	130	130	130	130
TD拉伸倍率		-	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
TD热固定温度		℃	218	218	218	218	218	218	218	218
TD松弛温度		℃	218	218	218	218	218	218	218	218
TD松弛率		%	7	7	7	7	7	7	7	7
雾度		%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
生物质度		%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.0	0.0
拉伸模量	MD	GPa	2.5	2.3	2.4	2.4	2.7	2.2	2.5	2.5
	TD	GPa	1.5	1.6	1.5	1.5	1.6	1.3	1.4	1.5
动摩擦系数		-	0.70	0.66	0.67	0.66	0.62	0.73	0.70	0.73
冲击强度		J/15μm	1.36	1.25	1.34	1.34	1.33	1.28	1.35	1.36
穿刺强度		N/15μm	12.0	12.0	12.4	12.4	12.5	11.5	12.1	12.2
面取向系数		-	0.061	0.062	0.061	0.061	0.062	0.061	0.061	0.061
耐弯曲针孔性		个	1	1	1	1	2	0	1	1
耐摩擦针孔性		cm	5000	5400	4200	4200	5300	3200	4800	4200
热收缩率	MD	%	1.3	1.4	1.2	1.2	1.3	1.2	1.4	1.2
	TD	%	1.7	1.6	1.5	1.4	1.6	1.5	1.5	1.6
层压强度	MD	N/mm	6.0	6.4	7.0	7.2	7.4	5.8	6.1	6.0
	TD	N/mm	5.0	6.2	6.7	6.8	6.1	4.9	5.1	5.2
耐水层压强度	MD	N/mm	3.4	3.3	3.1	3.0	3.0	3.3	3.3	3.1
	TD	N/mm	3.1	2.9	3.1	2.9	3.0	3.1	2.8	2.9
热劣化物产生周期		-	A	A	A	A	A	A	A	A

[0286] [表4B]

		单位	实施例			
			3-9	3-10	3-11	3-12
A层组成	聚酰胺6	质量份	75	75	75	75
	脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂	-	PBAT	PBAT	PBAT	PBAT
		质量份	10	10	10	10
	聚酰胺11	质量份	15	-	-	-
	聚酰胺410	质量份	-	15	-	-
	聚酰胺610	质量份	-	-	15	-
	聚酰胺1010	质量份	-	-	-	15
B层组成	聚酰胺6	质量份	89	89	89	89
	聚酰胺MXD6	质量份	10	10	10	10
	微粒	质量份	0.54	0.54	0.54	0.54
	脂肪酸酰胺	质量份	0.15	0.15	0.15	0.15
整体厚度		μm	15	15	15	15
基材层厚度		μm	12	12	12	12
层叠构成		-	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B
易粘接涂布层种类		-	A	A	A	A
易粘接涂布层涂布量		g/m ²	0.3	0.3	0.3	0.3
MD拉伸温度		°C	80	80	80	80
MD拉伸倍率		-	3.2	3.2	3.2	3.2
TD拉伸温度		°C	130	130	130	130
TD拉伸倍率		-	4.0	4.0	4.0	4.0
TD热固定温度		°C	218	218	218	218
TD松弛温度		°C	218	218	218	218
TD松弛率		%	7	7	7	7
雾度		%	0.5	2.6	0.5	0.5
生物物质度		%	12.0	8.4	7.6	12.0
拉伸模量	MD	GPa	2.4	2.5	2.4	2.5
	TD	GPa	1.4	1.5	1.6	1.7
动摩擦系数		-	0.75	0.72	0.73	0.72
冲击强度		J/15μm	1.38	1.36	1.33	1.35
穿刺强度		N/15μm	12.5	12.3	12.2	12.3
面取向系数		-	0.060	0.060	0.060	0.060
耐弯曲针孔性		个	0	0	0	0
耐摩擦针孔性		cm	4800	5000	4900	4800
热收缩率	MD	%	1.5	1.5	1.4	1.5
	TD	%	1.7	1.6	1.5	1.6
层压强度	MD	N/mm	5.8	5.9	5.8	5.8
	TD	N/mm	4.8	4.9	4.9	4.8
耐水层压强度	MD	N/mm	3.0	3.1	3.3	3.1
	TD	N/mm	2.9	3.0	2.9	3.1
热劣化物产生周期		-	A	A	A	A

[0287] 如表4所示, 实施例的膜得到了耐弯曲针孔性和耐摩擦针孔性这两者均良好的膜。另外, 雾度低, 透明性良好, 冲击强度、穿刺强度也强, 与密封膜的耐水层压强度也高, 作为包装用膜是优异的。而且即使在长时间的制膜中, 在模唇没有劣化物附着, 能够实现稳定的膜的制膜。

[0289] [比较例3]

[0290] 按照表5所示的树脂组合物及条件,通过与实施例3同样的方法制作了具有涂布层的双轴拉伸聚酰胺膜。

[0291] 需要说明的是,关于比较例3-8,通过以下的方法制作双轴拉伸聚酰胺膜。

[0292] 使用包含1台挤出机和380mm宽的单层T模的装置,从T模将表5中记载的树脂组合物的熔融树脂挤出成膜状,流延于温度调节为20℃的冷却辊使其静电密合,得到厚度180μm的未拉伸膜。接下来,通过65℃的辊式拉伸机将所得到的未拉伸膜沿MD方向纵向拉伸至3.0倍。接着,通过辊涂机在该单轴拉伸膜上涂布了下述的涂布液(A)后,通过70℃的温风使其干燥。连续地将该单轴拉伸膜导入拉幅机式拉伸机,通过110℃的气氛的拉幅机型拉伸机横向拉伸至4.0倍,进一步通过该拉幅机在210℃的气氛中进行热处理,制作厚度15μm的单层的聚酰胺系膜。

[0293] 涂布液(A):丙烯酸类接枝共聚聚酯的水性分散体

[0294] 在具备搅拌机、温度计及部分回流式冷却器的不锈钢制高压釜中,进料对苯二甲酸二甲酯466质量份、间苯二甲酸二甲酯466质量份、新戊二醇401质量份、乙二醇443质量份、及钛酸四正丁酯0.52质量份,在160~220℃用4小时进行酯交换反应。接下来,添加富马酸23质量份,用1小时从200℃升温至220℃,进行了酯化反应。接下来,升温至255℃,将反应体系缓慢地减压后,一边在0.2mmHg的减压下搅拌1小时30分钟,一边进行反应,得到了聚酯。所得到的聚酯是淡黄色透明的,玻璃化转变温度为60℃,重均分子量为12000。通过NMR测定等得到的组成如下所述。

[0295] • 二羧酸成分

[0296] 对苯二甲酸48摩尔%

[0297] 间苯二甲酸48摩尔%

[0298] 富马酸4摩尔%

[0299] • 二醇成分

[0300] 新戊二醇50摩尔%

[0301] 乙二醇50摩尔%

[0302] 在具备搅拌器、温度计、回流装置以及定量滴加装置的反应器中,加入上述聚酯树脂75质量份、甲乙酮56质量份以及异丙醇19质量份,在65℃加热并搅拌,将树脂溶解。树脂完全溶解后,将甲基丙烯酸17.5质量份与丙烯酸乙酯7.5质量份的混合物、和偶氮双(二甲基戊腈)1.2质量份溶解于25质量份的甲乙酮中,将所得到的溶液以0.2ml/分滴加至聚酯溶液中,滴加结束后,进一步继续搅拌2小时。由反应溶液进行了分析用的取样(5g)后,将水300质量份和三乙胺25质量份添加于反应溶液中,搅拌1小时,调整接枝化聚酯的分散体。然后,将所得到的分散体的温度提高至100℃,通过蒸馏将甲乙酮、异丙醇、过量的三乙胺馏去,得到共聚聚酯水性分散体。

[0303] 所得到的分散体是白色的,平均粒径为300nm,25℃下的B型粘度为50厘泊。在该分散体5g中添加重水1.25g而使固体成分浓度成为20质量%后,添加DSS,测定125MHz¹³C-NMR。聚酯主链的羰基碳的信号(160-175ppm)的半值宽为∞(未检测到信号),接枝部分的甲基丙烯酸的羰基碳的信号(181-186ppm)的半值宽为110Hz。将在接枝化反应结束时刻取样的溶液在100℃、真空下进行8小时的干燥,对其固体成分进行酸值的测定、聚酯的接枝效率的测定(NMR的测定)、及基于水解的接枝部分的分子量的测定。固体成分的酸值为2300eq./

10⁶g。在¹H-NMR的测定中,完全未检测到源自富马酸的信号(δ=6.8-6.9ppm,doublet),因此确认了聚酯的接枝效率为100%。接枝部分的分子量为重均分子量10000。

[0304] 其后,用水将如上所述地所得到的水性分散体以固体成分浓度成为5质量%进行稀释,得到涂布液(A)。

[0305] 涂布液(B):聚氨酯树脂的水性分散体

[0306] 聚氨酯及水性分散液的制备:使用作为二羧酸成分的己二酸;并且使用作为二醇成分的1,4-丁二醇60摩尔%(二醇成分的)、及双酚A的环氧丙烷(1摩尔)加成物40摩尔%,得到Tg为-5℃的聚酯(聚酯多元醇)。使甲苯二异氰酸酯作用于该聚酯,得到氨基甲酸酯聚合物。将其作为预聚物,使1,6-己二醇发挥作用而进行扩链,同时使氨基羧酸盐在末端发生反应,得到水不溶性且水分散性的聚氨酯。一边对其进行搅拌,一边使其分散于热水中,得到25%水性分散液。

[0307] 将上述聚氨酯的水性分散液以固体成分成为5质量%的方式添加于离子交换水及异丙醇的等量混合液中而进行稀释,得到涂布液(B)。

[0308] 将在比较例3中制作的双轴拉伸聚酰胺膜的物性及各种评价结果示于表5。

[0309] [表5]

		单位	比较例							
			3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8
A层组成	聚酰胺6	质量份	100	99	92	80	70	89.5	97	97
	脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂	-	-	PBAT	PBAT	PBAT	PBAT	PBAT	-	PEE
	质量份	-	1	8	20	30	6	-	3	
B层组成	聚酰胺6	质量份	89	89	89	89	89	83	96	-
	聚酰胺MXD6	质量份	10	10	10	10	10	10	0	-
	聚酰胺弹性体	-	-	-	-	-	-	-	PAE	-
	质量份	-	-	-	-	-	-	3	-	
	脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂	-	-	-	-	-	PBAT	-	-	
	质量份	-	-	-	-	-	6	-	-	
	微粒	质量份	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	-
脂肪族酰胺	质量份	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	-	
整体厚度	μm	15	15	15	15	15	15	15	15	
基材层厚度	μm	12	12	12	12	12	12	12	15	
层叠构成	-	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	单层	
易粘接涂布层种类	-	无	无	无	无	A	A	A	A	
易粘接涂布层涂布量	g/m ²	无	无	无	无	0.3	0.3	0.3	0.3	
MD拉伸温度	℃	80	80	80	80	80	80	80	65	
MD拉伸倍率	-	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.0	
TD拉伸温度	℃	130	130	130	130	130	130	130	110	
TD拉伸倍率	-	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
TD热固定温度	℃	218	218	218	218	218	218	218	210	
TD松弛温度	℃	218	218	218	218	218	218	218	210	
TD松弛率	%	7	7	7	7	7	7	7	5	
雾度	%	1.4	1.4	1.7	2.8	0.5	0.5	0.5	0.5	
生物物质	%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
拉伸模量	MD	GPa	2.8	2.7	2.4	2.2	1.9	2.5	2.6	2.5
	TD	GPa	1.7	1.6	1.5	1.3	1.6	1.6	1.6	1.6
动摩擦系数	-	0.61	0.65	0.66	0.72	0.71	0.64	0.61	0.70	
冲击强度	J/15μm	1.33	1.30	1.34	1.28	1.00	1.22	1.30	1.28	
穿刺强度	N/15μm	12.5	12.5	12.4	11.5	9.2	12.0	10.0	12.9	
面取向系数	-	0.062	0.062	0.061	0.061	0.058	0.061	0.060	0.061	
耐弯曲针孔性	个	18	2	1	0	1	1	2	0	
耐摩擦针孔性	cm	6000	5300	4200	3200	2500	2000	2500	2800	
热收缩率	MD	%	1.0	1.3	1.2	1.2	1.3	1.2	1.2	1.9
	TD	%	1.8	1.6	1.5	1.5	1.6	1.5	1.4	2.5
层压强度	MD	N/mm	7.5	7.4	7.0	5.8	6.0	5.5	5.8	4.3
	TD	N/mm	6.0	6.1	6.7	4.9	5.0	2.0	2.4	1.6
耐水层压强度	MD	N/mm	1.4	1.5	1.4	1.4	3.2	3.1	3.2	3.2
	TD	N/mm	1.2	1.2	1.3	1.2	3.0	2.9	2.9	2.7
热劣化物产生周期	-	A	A	A	A	A	C	B	C	

[0311] 如表5所示,比较例3-1的不含改良耐弯曲针孔性的材料的双轴拉伸聚酰胺膜的耐

弯曲针孔性差。比较例3-2由于改良耐弯曲针孔性的材料过多,因此,虽然耐弯曲针孔性优异,但是膜的雾度值高,而且膜冲击强度、穿刺强度、耐摩擦针孔性差。比较例3-3、3-4及3-5由于在表层侧也包含改良耐弯曲针孔性的材料,因而摩擦针孔性差。另外,发生了在挤出工序中的劣化物对模唇的附着。

[0312] [实施例4] (具有无机薄膜层的双轴拉伸聚酰胺膜)

[0313] 将基材层(A层)和功能层(B层)的树脂组合物、热固定温度等制膜条件如表6所示地进行变更,通过与实施例1-1同样的方法得到双轴拉伸膜。用于树脂组合物的原料与实施例1及比较例1相同。

[0314] 接下来,通过以下的方法,在所得到的双轴拉伸聚酰胺膜的进行了电晕处理的那一面形成了二氧化硅与氧化铝的复合氧化物薄膜层。

[0315] <二氧化硅与氧化铝的复合氧化物($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)无机薄膜层的形成>

[0316] 通过电子束蒸镀法在所得到的双轴拉伸聚酰胺膜的进行了电晕处理的那一面形成二氧化硅与氧化铝的复合氧化物的无机薄膜层。蒸镀的方法如下:将膜设置于连续式真空蒸镀机的开卷侧,经由冷却金属筒使其行进,并将膜卷绕。此时,将连续式真空蒸镀机减压至 10^{-4} Torr以下,从冷却筒的下部,在氧化铝制坩埚中,使用3mm~5mm左右的粒子状 SiO_2 (纯度99.9%) and Al_2O_3 (纯度99.9%)作为蒸镀源。所得到的无机薄膜层($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物层)的膜厚为13nm。另外,该复合氧化物层的组成为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (质量比)=60/40。

[0317] 但是在实施例4-5中,作为无机薄膜层,通过以下的方法形成了氧化铝的无机薄膜层。

[0318] <氧化铝(Al_2O_3)无机薄膜层的形成>

[0319] 通过电子束蒸镀法在所得到的双轴拉伸聚酰胺膜的进行了电晕处理的那一面形成氧化铝的无机薄膜层。对氧化铝进行蒸镀的方法如下:将膜设置于连续式真空蒸镀机的开卷侧,通过冷却金属筒使其行进,将膜卷绕。此时,将连续式真空蒸镀机减压至 10^{-4} Torr以下,从冷却筒的下部向氧化铝制坩埚中装填纯度99.99%的金属铝,使金属铝加热蒸发,一边在其蒸气中供给氧而进行氧化反应,一边使其附着堆积于膜上,形成厚度30nm的氧化铝膜。

[0320] 将在实施例4中制作的双轴拉伸聚酰胺膜的物性及各种评价结果示于表6。

[0321] [表6A]

[0322]

		单位	实施例				
			4-1	4-2	4-3	4-4	4-5
A层组成	聚酰胺6	质量份	90	92	92	92	92
	脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂	-	PBAT	PBAT	PBAT	PBAT	PBAT
		质量份	10	8	8	8	8
B层组成	聚酰胺6	质量份	89	89	89	89	89
	聚酰胺MXD6	质量份	10	10	10	10	10
	微粒	质量份	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
	脂肪族酰胺	质量份	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
无机薄膜层		-	氧化铝+氧化硅	氧化铝+氧化硅	氧化铝+氧化硅	氧化铝+氧化硅	氧化铝
整体厚度		μm	15	15	15	15	15
基材层厚度		μm	9	9	12	12	12
层叠构成		-	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B
MD拉伸温度		°C	80	80	80	80	80
MD拉伸倍率		-	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
TD拉伸温度		°C	130	130	130	130	130
TD拉伸倍率		-	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
TD热固定温度		°C	218	218	218	218	218
TD松弛温度		°C	218	218	218	218	218
TD松弛率		%	7	7	7	7	7
雾度		%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
生物质度		%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
拉伸模量	MD	GPa	2.5	2.3	2.4	2.4	2.3
	TD	GPa	1.5	1.6	1.5	1.5	1.4
动摩擦系数		-	0.70	0.66	0.67	0.66	0.66
冲击强度		J/15μm	1.36	1.25	1.34	1.34	1.34
穿刺强度		N/15μm	12.0	12.0	12.4	12.4	12.4
面取向系数		-	0.061	0.062	0.061	0.061	0.060
耐弯曲针孔性		个	1	1	1	1	1
耐摩擦针孔性		cm	5000	5400	4200	4200	4400
热收缩率	MD	%	1.3	1.4	1.2	1.2	1.1
	TD	%	1.7	1.6	1.5	1.4	1.2
层压强度	MD	N/mm	6.8	6.5	6.7	6.4	6.4
	TD	N/mm	6.5	6.4	6.5	6.5	6.5
氧透过度		ml/m ² ·天·MPa	24.0	21.0	23.0	22.0	47.0
热劣化物产生周期		-	A	A	A	A	A

[0323] [表6B]

[0324]

		单位	实施例			
			4-6	4-7	4-8	4-9
A层组成	聚酰胺6	质量份	99	80	90	90
	脂肪族或芳香族脂肪族 聚酯树脂	- 质量份	PBAT 1	PBAT 20	PBS 10	PBSA 10
B层组成	聚酰胺6	质量份	89	89	89	89
	聚酰胺MXD6	质量份	10	10	10	10
	微粒	质量份	0.54	0.54	0.54	0.54
	脂肪酸酰胺	质量份	0.15	0.15	0.15	0.15
无机薄膜层		-	氧化铝+ 氧化硅	氧化铝+ 氧化硅	氧化铝+ 氧化硅	氧化铝+ 氧化硅
整体厚度		μm	15	15	15	15
基材层厚度		μm	12	12	12	12
层叠构成		-	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B
MD拉伸温度		℃	80	80	80	80
MD拉伸倍率		-	3.2	3.2	3.2	3.2
TD拉伸温度		℃	130	130	130	130
TD拉伸倍率		-	4.0	4.0	4.0	4.0
TD热固定温度		℃	218	218	218	218
TD松弛温度		℃	218	218	218	218
TD松弛率		%	7	7	7	7
雾度		%	0.5	0.5	0.5	0.5
生物物质		%	0.0	0.0	8.0	0.0
拉伸模量	MD	GPa	2.7	2.2	2.5	2.5
	TD	GPa	1.6	1.3	1.4	1.5
动摩擦系数		-	0.62	0.73	0.70	0.73
冲击强度		J/15μm	1.33	1.28	1.35	1.36
穿刺强度		N/15μm	12.5	11.5	12.1	12.2
面取向系数		-	0.062	0.061	0.061	0.061
耐弯曲针孔性		个	2	0	1	1
耐摩擦针孔性		cm	5300	3200	4800	4200
热收缩率	MD	%	1.3	1.2	1.4	1.2
	TD	%	1.6	1.5	1.5	1.6
层压强度	MD	N/mm	6.8	6.5	6.4	6.6
	TD	N/mm	6.3	6.3	6.5	6.5
氧透过度		ml/m ² ·天·MPa	23.0	24.0	27.0	23.0
热劣化物产生周期		-	A	A	A	A

[0325] [表6C]

		单位	实施例			
			4-10	4-11	4-12	4-13
A层组成	聚酰胺6	质量份	75	75	75	75
	脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂	-	PBAT	PBAT	PBAT	PBAT
	聚酰胺11	质量份	10	10	10	10
	聚酰胺410	质量份	15	-	-	-
	聚酰胺610	质量份	-	15	-	-
	聚酰胺1010	质量份	-	-	15	-
B层组成	聚酰胺6	质量份	-	-	-	15
	聚酰胺MXD6	质量份	89	89	89	89
	微粒	质量份	10	10	10	10
	脂肪酸酰胺	质量份	0.54	0.54	0.54	0.54
无机薄膜层	-	氧化铝+氧化硅	氧化铝+氧化硅	氧化铝+氧化硅	氧化铝+氧化硅	
整体厚度	μm	15	15	15	15	
基材层厚度	μm	12	12	12	12	
层叠构成	-	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	
MD拉伸温度	℃	80	80	80	80	
MD拉伸倍率	-	3.2	3.2	3.2	3.2	
TD拉伸温度	℃	130	130	130	130	
TD拉伸倍率	-	4.0	4.0	4.0	4.0	
TD热固定温度	℃	218	218	218	218	
TD松弛温度	℃	218	218	218	218	
TD松弛率	%	7	7	7	7	
雾度	%	0.5	2.6	0.5	0.5	
生物质度	%	12.0	8.4	7.6	12.0	
拉伸模量	MD	GPa	2.4	2.5	2.4	2.5
	TD	GPa	1.4	1.5	1.6	1.7
动摩擦系数	-	0.75	0.72	0.73	0.72	
冲击强度	J/15μm	1.38	1.36	1.33	1.35	
穿刺强度	N/15μm	12.5	12.3	12.2	12.3	
面取向系数	-	0.060	0.060	0.060	0.060	
耐弯曲针孔性	个	0	0	0	0	
耐摩擦针孔性	cm	4800	5000	4900	4800	
热收缩率	MD	%	1.5	1.5	1.4	1.5
	TD	%	1.7	1.6	1.5	1.6
层压强度	MD	N/mm	6.4	6.1	6.4	6.5
	TD	N/mm	6.3	6.2	6.3	6.4
氧透过度	ml/m ² ·天·MPa	24.0	21.0	24.0	22.0	
热劣化物产生周期	-	A	A	A	A	

[0327] 如表6所示, 实施例的膜得到了耐弯曲针孔性与耐摩擦针孔性这两者均良好的膜。另外, 得到了雾度低、透明性良好、且气体阻隔性高的膜。另外, 冲击强度、穿刺强度也强, 作为包装用膜是优异的。而且即使在长时间的制膜中, 在膜层没有劣化物附着, 能够实现稳定的膜的制膜。

[0328] [比较例4]

[0329] 将基材层(A层)和功能层(B层)的树脂组合物、热固定温度等制膜条件如表7所示地进行变更, 通过与比较例1同样的方法得到双轴拉伸膜。接下来, 在所得到的双轴拉伸聚酰胺膜的进行了电晕处理的那一面形成上述的二氧化硅与氧化铝的复合氧化物薄膜层。需要说明的是, 在比较例4-3中, 未形成无机薄膜层。

[0330] 将在比较例4中制作的双轴拉伸聚酰胺膜的物性及各种评价结果示于表7。

[0331] [表7]

		单位	比较例							
			4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	
A层组成	聚酰胺6	质量份	100	99.5	92	70	89.5	97	97	
	脂肪族或芳香族脂肪族聚酯树脂	-	-	PBAT	PBAT	PBAT	PBAT	PAE	PEE	
		质量份	-	0.5	8	30	6	3	3	
B层组成	聚酰胺6	质量份	89	89	89	89	83	96	-	
	聚酰胺MXD6	质量份	10	10	10	10	10	0	-	
	聚酰胺弹性体	种类	-	-	-	-	-	-	PAE	-
		添加量	质量份	-	-	-	-	-	3	-
	聚酯弹性体	种类	-	-	-	-	-	PBAT	-	-
		添加量	质量份	-	-	-	-	6	-	-
	微粒	质量份	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	-	
无机薄膜层	-	氧化铝+氧化硅	氧化铝+氧化硅	无	氧化铝+氧化硅	氧化铝+氧化硅	氧化铝+氧化硅	氧化铝+氧化硅	氧化铝+氧化硅	
整体厚度	μm	15	15	15	15	15	15	15	15	
基材层厚度	μm	12	12	12	12	12	12	12	15	
层叠构成	-	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	单层	
MD拉伸温度	℃	80	80	80	80	80	80	80	65	
MD拉伸倍率	-	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.0	
TD拉伸温度	℃	130	130	130	130	130	130	130	110	
TD拉伸倍率	-	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
TD热固定温度	℃	218	218	218	218	218	218	218	210	
TD松弛温度	℃	218	218	218	218	218	218	218	210	
TD松弛率	%	7	7	7	7	7	7	7	5	
雾度	%	1.4	1.4	1.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
生物物质度	%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
拉伸模量	MD	GPa	2.8	2.7	2.4	1.9	2.5	2.6	2.5	
	TD	GPa	1.7	1.6	1.5	1.6	1.6	1.6	1.6	
动摩擦系数	-	0.61	0.65	0.66	0.71	0.64	0.61	0.70		
冲击强度	J/15μm	1.33	1.30	1.34	1.00	1.22	1.30	1.28		
穿刺强度	N/15μm	12.5	12.5	12.4	9.2	12.0	10.0	12.9		
面取向系数	-	0.062	0.062	0.061	0.058	0.061	0.060	0.061		
耐弯曲针孔性	个	18	2	1	1	1	2	2		
耐摩擦针孔性	cm	6000	5300	4200	2500	2000	2500	2800		
热收缩率	MD	%	1.0	1.3	1.2	1.3	1.2	1.2	1.9	
	TD	%	1.8	1.6	1.5	1.6	1.5	1.4	2.5	
层压强度	MD	N/mm	6.7	6.5	6.9	6.0	5.5	5.8	4.3	
	TD	N/mm	6.5	6.4	6.7	5.0	2.0	2.4	1.6	
氧透过度	ml/m ² ·天·MPa	21.0	24.0	>500	24.0	23.0	25.0	24.0		
热劣化物产生周期	-	A	A	A	A	C	B	C		

[0333] 如表7所示,比较例4-1的不含改良耐弯曲针孔性的材料的双轴拉伸聚酰胺膜的耐弯曲针孔性差。在比较例4-2中,由于改良耐弯曲针孔性的材料过少,因而膜的耐弯曲针孔性差。在比较例4-3中,由于未形成无机薄膜层,因此,氧透过度大,不适于作为气体阻隔性膜。在比较例4-4中,由于改良耐弯曲针孔性的材料过多,因此,虽然耐弯曲针孔性优异,但是膜的冲击强度、穿刺强度、耐摩擦针孔性差。在比较例4-5中,由于成为表层的功能层包含改良耐弯曲针孔性的材料,因此,耐摩擦针孔性差。另外,发生了在挤出工序中的劣化物对模唇的附着。在比较例4-6及4-7中,由于使用了以往作为改良耐弯曲针孔性的材料使用的聚酰胺弹性体及聚酯弹性体,因此,虽然耐弯曲针孔性优异,但是膜的冲击强度、穿刺强度、耐摩擦针孔性差。

[0334] 产业上的可利用性

[0335] 本发明的双轴拉伸聚酰胺膜的耐冲击性及耐弯曲针孔性与耐摩擦针孔性同时优异,因而能够适合用于食品包装等包装材料的用途。此外,由于弹性体成分不在模具内部劣化,因此,能够长时间抑制劣化物附着于模具内表面、孔口积脂附着于模唇出口,能够降低

停止生产并清洁模唇的频率,能够实现长时间的连续生产。

[0336] 附图标记说明

[0337] 1: 坚牢度试验机的头部

[0338] 2: 瓦楞纸板

[0339] 3: 样品保持用的衬纸

[0340] 4: 折叠两折后的膜样品

[0341] 5: 磨蹭振幅方向

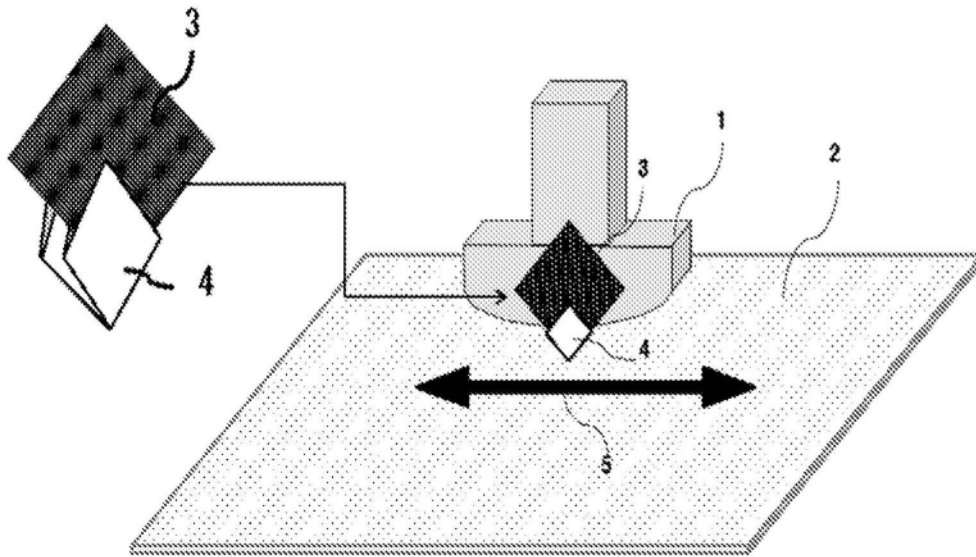


图1